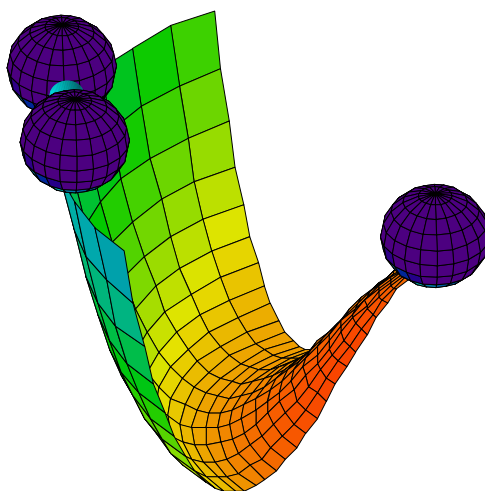


LORENTZ JÄNTSCHI

MIHAELA LIGIA UNGUREȘAN

CHIMIE FIZICĂ

CINETICA ȘI DINAMICĂ MOLECULARĂ



Referenți:

Conf. Univ. Dr. I. O. Marian

Prof. Univ. Dr. H. I. Nașcu

Prof. Dr. M. I. Abrudean

Tehnoredactare:

Autorii

ISBN: 973-9358-71-3

Cuprins

Prefață	7
Mărimi și unități fundamentale	9
Simboluri și abrevieri.....	10
1. Noțiuni fundamentale	12
Cantitatea de substanță.....	12
Energia	14
Radiația electromagnetică	15
Unități de energie	16
Echilibrul	17
2. Gaze	18
Gazul ideal (perfect). Stările gazelor	18
Legile gazelor ideale	20
Legea generală a gazelor ideale	21
Legea lui Dalton.....	22
Presiuni parțiale	23
3. Teoria cinetică a gazelor și gazele reale	24
Teoria cinetică a gazelor	24
Viteze moleculare	25
Distribuția moleculelor după viteze	25
Distribuția Maxwell-Boltzmann	27
O demonstrație pentru legea generală a gazelor	29
Modelul gazului ideal aplicat la molecule cu mai mulți atomi	30
Gazele reale.....	33
Coeficienți viriali	33
Ecuția de stare a lui van der Waals	35
4. Principiul I al termodinamicii și consecințele sale	36
Termodinamica. Concepte	36
Principiul I al termodinamicii	37
Dilatarea.....	38
Căldura și entalpia.....	40
Capacitatea calorică	41
Entalpia	42
Variația entalpiei cu temperatura	44

Relația între capacitățile calorice ale gazului ideal; ecuația Robert-Mayer.....	45
Termochimia	45
Entalpii ale transformărilor fizice	46
Entalpii de ionizare	47
Entalpii de legătură	48
Entalpii de reacție	49
Legea Hess	50
Entalpii de formare	51
Ciclul Born-Haber.....	51
Entalpii de formare în soluție.....	53
5. O privire matematică asupra Principiului I al termodinamicii.....	55
Funcții de stare și diferențiale exacte.....	55
Variații de energie internă vs diferențiale totale exacte	56
Experiența lui Joule.....	57
Derivate parțiale.....	58
Variația energiei interne la presiune constantă	58
Dependența de temperatură a entalpiei	59
Transformări adiabatice	62
Ciclul Carnot.....	63
6. Principiul II al termodinamicii și consecințele sale.....	65
Sensul proceselor spontane	65
Entropia.....	66
Scala termodinamică de temperatură	68
Măsurarea entropiei	69
Energiiile Helmholtz și Gibbs.....	70
7. O privire matematică asupra principiului II al termodinamicii.....	74
Entropia ca funcție de stare.....	74
Variația entropiei cu temperatura.....	74
Relația generală dintre C_p și C_v	75
Principiul III al termodinamicii	77
Potențialul chimic	78
8. Dinamica și echilibrul tranzițiilor de fază.....	80
Diagrame de fază	80
Diagrama de fază a apei.....	82
Diagrama de fază a bioxidului de carbon	83

Diagrama de fază a carbonului	83
Stabilitatea fazelor și tranziții de fază	84
Deplasarea echilibrului de faze	84
Curbele de echilibru între faze	85
Faze, componenți și grade de libertate	88
Legea fazelor	89
Legea lui Raoult	90
9. Cinetica chimică	92
Echilibrul chimic	92
Tehnici experimentale de cinetică chimică	93
Viteza de reacție	94
Stabilirea și integrarea legilor de viteză	95
Reacții în apropiere de echilibru	96
Dependența vitezei de reacție de temperatură	98
10. Examinarea legilor de viteză de reacție în funcție de mecanism	100
Reacții elementare monomoleculare	100
Reacții elementare bimoleculare	100
Reacții elementare monomoleculare consecutive (succesive)	101
Etapе determinate de viteză în reacții consecutive	103
Aproximația stării staționare în reacții consecutive	104
Reacții cu preechilibru	105
Mecanismul Michaelis – Menten	106
Mecanismul Lindemann – Hinshelwood	108
11. Reacții complexe și mecanismul lor	110
Reacții în lanț	110
Legi de viteză pentru reacții în lanț	111
Explozii	113
Cataliza omogenă	114
Autocataliza	115
Reacții oscilante	117
Modelul Lotka – Volterra de oscilație autocatalitică	117
Model de oscilații amortizate	119
Modelul brusselator de oscilație autocatalitică	120
12. Dinamică moleculară de reacție	124
Teoria ciocnirilor	124

Factorul steric	127
Difuzia.....	127
Reacții prin difuzie.....	130
Bilanțul de material în reacțiile controlate difuziv	133
Modelul complexului activat	135
Modelul suprafețelor de potențial	137
Anexa	138
Ecuția difuziei pentru cazul sistemelor cu simetrie sferică.....	138
Ecuția difuziei pentru cazul sistemelor cu simetrie cilindrică	140
Subiecte de verificare	143
Bibliografie generală	148
Index de noțiuni.....	149
Referințe.....	153

Prefață

Lucrarea *Chimie - Fizică. CINETICĂ ȘI DINAMICĂ MOLECULARĂ* este structurată pe 12 capitole. Noțiunile preliminare cursului de Chimie - Fizică se dobândesc prin cursurile de Chimie Generală și Fizică Generală. Ea se adresează în special studenților din anul II, profil materiale, ingineria mediului, etc., care sunt familiarizați cu calculul probabilităților, calculul diferențial și integral. Se recomandă, de asemenea, ca cititorul să posede cunoștințe de bază în folosirea anumitor programe, cum ar fi Excel și MathCad. Chiar dacă lucrarea prezintă noțiunile pornind de la formulele acestora de definiție și sunt discutate în amănunt proprietățile acestora, este de dorit ca cititorul să fi parcurs în prealabil cursurile de fizică generală și chimie generală.

Cele 12 capitole ale lucrării tratează aspectele din chimia fizică legate de moleculele în mișcare. Tratarea noțiunilor, acolo unde este posibil, s-a făcut din două direcții: prima, pornind de la considerentele experimentale care au dus la formularea legilor empirice către legile generale, iar a doua, dinspre modelul matematic al fenomenului studiat spre validarea experimentală a acestuia și regăsirea legilor stabilite empiric.

Din acest motiv, credem că lucrarea satisface atât exigențele unui cititor orientat către fenomenele observabile cât și exigențele unui teoretician care dorește să descopere cauzele care stau la baza anumitor fenomene.

Acolo unde a fost posibil, s-a insistat pe prezentarea unor modele cât mai generale sau generalizarea unor modele cunoscute, lăsând în seama cititorului să descopere prin exercițiile rezolvate și exercițiile propuse cazurile particulare ale modelelor respective.

S-a pus un accent deosebit pe explicarea considerentelor energetice care stau la baza fenomenelor, acestea constituind, în opinia autorilor, principala cauză a desfășurării proceselor întâlnite în cinetica și dinamica moleculară.

Gazelor și teoriei cinetice a acestora le sunt rezervate două capitole, în care accentul s-a pus pe ilustrarea modelelor de cinetică gazoasă.

Termodinamica, care stă la baza chimiei - fizice, este prezentată pe larg pe parcursul a patru capitole. S-a insistat aici asupra funcțiilor de stare U , H , S , G și A și asupra exprimării dependențelor între acestea prin intermediul relațiilor lui Maxwell.

Tranzițiile de fază și studiul acestora se întinde pe parcursul unui capitol, în care s-a corelat studiul experimental al tranzițiilor de fază cu noțiunea de potențial chimic.

Cinetica chimică este prezentată în trei capitole: primul, consacrat studiului cineticii având la bază considerente experimentale și stabilirea legilor de cinetică din măsurători de viteze de reacție; al doilea, dedicat studiului cineticii de reacție pentru reacții cu mecanism cunoscut; al treilea analizează cinetica reacțiilor complexe.

Dinamica moleculară și factorii care o influențează încheie această lucrare.

Lucrarea mai conține și un capitol cu întrebări pentru verificarea cunoștințelor acumulate, o anexă care cuprinde un material fundamental despre ecuația de difuzie, pe care l-am considerat important dar nepotrivit să apară în text, un index de simboluri și un index de noțiuni care dorim să facă mai ușoară utilizarea sa.

Sursele bibliografice cele mai importante care pot fi consultate suplimentar sunt menționate la sfârșitul cursului în ordine alfabetică.

Capitolele aplicative care conțin modele citate în literatura de specialitate au la final și o bibliografie specifică care conține câteva referințe reprezentative.

Autorii

Mărimi și unități fundamentale

Mărimile și unitățile fizice și chimice fundamentale utilizate sunt prezentate în tabelul următor:

Mărime	Simbol	Valoare	Unitate de măsură
viteza luminii în vid	c	$2.99792458 \cdot 10^8$	ms^{-1}
sarcina elementară	e	$1.602177 \cdot 10^{-19}$	$\text{A} \cdot \text{s}$
constanta Faraday	$F = N_A e$	$9.6485 \cdot 10^4$	$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$
constanta Boltzmann	k	$1.38066 \cdot 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
constanta gazelor ideale Rydberg	$R = N_A k$	8.31451	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
constanta Planck	h	$6.62608 \cdot 10^{-34}$	$\text{J} \cdot \text{s}$
numărul lui Avogadro	N_A	$6.02214 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
unitatea atomică de masă	u	$1.66054 \cdot 10^{-27}$	kg
masa electronului	m_e	$9.10939 \cdot 10^{-31}$	kg
masa protonului	m_p	$1.67262 \cdot 10^{-27}$	kg
masa neutronului	m_n	$1.67493 \cdot 10^{-27}$	kg
permitivitatea vidului	ϵ_0	$8.85419 \cdot 10^{-12}$	$\text{A}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
permeabilitatea vidului	μ_0	$4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$	$\text{J} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{m}^{-1}$
raza Bohr	a_0	$5.29177 \cdot 10^{-11}$	m
constanta structurii fine	$\alpha = \mu_0 e^2 c / 2h$	$7.29735 \cdot 10^{-3}$	-
constanta Rydberg R_∞	$R_\infty = m_e e^4 / 8h^3 c \epsilon_0^2$	$1.09737 \cdot 10^5$	cm^{-1}
acelerația gravitațională standard	g	9.80665	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
constanta gravitațională	G	$6.67259 \cdot 10^{-11}$	$\text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$

Aceste mărimi sunt introduse prin intermediul cursurilor de fizică generală și chimie generală,^{1,2} așa încât cititorul poate să consulte cursurile respective pentru detalii suplimentare.

Simboluri și abrevieri

a – constantă van der Waals, activitate
A – coeficient virial, factor de frecvență Arrhenius, afinitate, energie liberă Helmholtz,
 A_T – amplitudine totală,
b – constantă van der Waals (covolum),
B – coeficient virial,
c – concentrație molară, căldură specifică, în indice se referă la starea critică,
C – coeficient virial, numărul componentelor din sistem, catalizator, capacitate calorică,
d – operator de derivare,
D – coeficient virial, energie de disociere,
e – sarcină elementară,
eV – electronvolt,
exp – exponențială,
E – energie,
 E_a , E_a^c , E_c , E_p – energie de activare, energie de activare a reacției catalizate, energie cinetică, energie potențială,
f – coeficient de fugacitate, funcție de distribuție,
F – forță, numărul lui Faraday, energie liberă, funcție de probabilitate,
g – accelerație gravitațională, în indice se referă la starea gazoasă, funcție,
G – entalpie liberă, grad de libertate, constanta gravitațională,
h – constanta lui Planck, înălțime,
H – entalpie,
i – în indice un component inițial, densitate de curent, număr de grade de libertate ale unei molecule,
I – intensitate de curent,
j – în indice un component oarecare,
J – număr de componente,
 J_γ – fluxul proprietății γ ,
k – constanta lui Boltzmann,
K – constantă de echilibru (K_a , K_c , K_p , K_x),
 K_M – constanta Michaelis,
l – lungime, în indice sau exponent starea lichidă,
m – masă, molalitate,
M – masă moleculară,
n – număr de moli, număr de variabile intensive,
N – număr de particule,
 N_A – numărul lui Avogadro,
p – presiune,
 p_c – presiune critică,
 p_{ex} – presiune exterioară,
P – probabilitate, produs de reacție,
q – sarcină, căldură,
Q – sarcină,
r – rază, numărul relațiilor restrictive ce se stabilesc între componentii unui sistem, viteză de reacție,
R – constanta universală a gazelor perfecte, rază, reactant,
 R^* - moleculă excitată energetic,
 R^\ddagger - moleculă în stare activată,
s – în indice sau în exponent stare solidă sau solidificare,
S – suprafață, entropie,

t – timp, temperatură în grade Celsius,
 t_c – temperatură critică,
 T – temperatură absolută,
 U – energie internă,
 U_i, U_f – energie internă inițială, respectiv finală,
 v – viteză,
 \bar{v} – viteză medie,
 \tilde{v} – radical din viteza medie pătratică,
 V – volum, potențial electric,
 V_c – volum critic,
 V_m – volum molar,
 w – lucru mecanic,
 w_{exp} – lucru mecanic de expansiune,
 w_e – lucru mecanic suplimentar în afara celui de expansiune,
 W – probabilitate termodinamică la echilibru, număr de moduri de rearanjare a energiei sistemului,
 x – fracție molară, variabilă,
 X – variabilă aleatoare,
 y – variabilă,
 Y – intermediar de reacție,
 z – variabilă, numărul ciocnirilor, deplasare,
 Z – sumă de stare, număr de ciocniri în unitatea de volum, abaterea gazului real de la modelul ideal,
 α – în exponent o fază sau component oarecare, unghi,
 β – în exponent o fază oarecare, număr de moli,
 γ – tensiune superficială,
 Δ – operator Laplace, diferență,
 ϵ_0 – permitivitatea vidului,
 η – randamentul unei mașini termice,
 θ – coordonată polară,
 κ – constantă de viteză,
 λ – lungime de undă,
 μ – potențial chimic,
 ν – coeficient stoechiometric,
 π – 3,1415,
 Π – produs,
 ρ – densitate,
 σ – legătură chimică, suprafață,
 υ – viteză de reacție,
 φ – coordonată polară,
 χ – coeficient de compresibilitate,
 ω – pulsație,
 Φ – potențial electric,
 Σ – sumă,
 CM – centru de masă,
 PTS – temperatură și presiune standard (0°C , 1 atm.),
 $PTAS$ – temperatură și presiune ambiantă standard (25°C , 1 atm.),
 SI – sistem internațional,
 SCM – sistemul centrului de masă,
 SR – sistem de referință.

1. Noțiuni fundamentale

Cantitatea de substanță

Compoziția chimică a unui sistem bi- sau multicomponent este exprimată în mai multe moduri. În termodinamică, parametrul de compoziție se redă de obicei în fracții molare, molarități, molalități, concentrații procentuale.

Molul reprezintă cantitatea de substanță care conține atâtea specii (atomi, molecule, ioni, unități de formule, electroni sau alte entități specificate) câți atomi există în 12g din izotopul ^{12}C adică $N_A \approx 6.023 \cdot 10^{23}$ electroni/mol, N_A fiind numărul lui Avogadro. Numărul de moli, notat cu n , este dat de relația $n = N/N_A$ și reprezintă cantitatea de substanță ce conține N entități specificate.

Proprietățile sunt clasificate în extensive (depind de dimensiunea probei; exemple: masa și volumul) și intensive (independente de dimensiunea probei; exemple: temperatura, densitatea, presiunea).

Proprietățile molare sunt mărimi intensive și se calculează pe baza proprietăților extensive cu formula:

$$X_m = X/n \quad (1.1)$$

unde: X = proprietate extensivă;

n = număr de moli în probă;

X_m = proprietate molară (exemplu: V_m , volumul molar).

Următoarele mărimi sunt exemple de mărimi molare (deci intensive):

Masa molară M este masa probei împărțită la cantitatea de substanță conținută:

$$M = m/n, [M] = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1.2)$$

Concentrația molară sau *molaritatea* c_m unui solut reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată într-un litru de soluție:

$$c_m = n/V_s, [c_m] = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = M \quad (1.3)$$

Concentrația molală sau *molalitatea* m_m este cantitatea de substanță de solut raportată la masa de solvent folosit pentru a prepara soluția:

$$m_m = n/m_s, [m_m] = \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (1.4)$$

Observație: concentrația molară variază cu temperatura, deoarece volumul variază cu temperatura; molalitatea este o mărime independentă de temperatură.

Se numește o *soluție diluată*, o soluție ce conține cel mult $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ de solut.

Observație: în soluțiile diluate ionii de solut sunt separați de cel puțin 10 molecule de solvent.

Fie un amestec cu J componenți. Următoarele mărimi sunt exemple de mărimi extensive:

Concentrația procentuală de masă $c_p(m_j)$ reprezintă numărul de unități (g, kg) din substanța j considerată, conținut în 100 de unități (100g, 100kg) din amestec:

$$c_p(m_j) = \frac{m_j}{\sum_j m_j} \cdot 100 \quad [\%] \quad (1.5)$$

unde: $m = \sum_j m_j$ masa amestecului;

m_j este masa componentului j.

Concentrația procentuală de volum $c_p(V_j)$ indică ce volum de substanță pură se află în 100 ml (100 cm³) de amestec:

$$c_p(V_j) = \frac{V_j}{\sum_j V_j} \cdot 100 \quad [\%] \quad (1.6)$$

unde: $V = \sum_j V_j$ volumul amestecului;

V_j este volumul componentului j.

Alte mărimi frecvent utilizate pentru amestecuri sunt:

Fracția molară ³ x_j a componentului j din amestecul cu J componenți:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j} \quad (1.7)$$

Proprietăți: 1) $\sum_j x_j = 1$; pentru un amestec binar, $x_1 + x_2 = 1$;

2) $0 < x_j < 1$; $x_j = 0 \Rightarrow$ componentul j nu există în amestec;

$x_j = 1 \Rightarrow$ componentul j este în stare pură;

Ex.1.1. Să se demonstreze că fracția molară este o mărime intensivă.

Rezolvare: fie un amestec P cu compoziția exprimată prin raportul numărului de molecule din fiecare component j în amestec pentru

$$\alpha_1 : \alpha_2 : \dots : \alpha_J \quad (1.8)$$

(cum ar fi pentru C₂O₄H₂, $\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 = 2 : 4 : 2 = 1 : 2 : 1 = \dots$),

și numărul de moli n. Din cele $N = n \cdot N_A$ molecule ale amestecului, pentru a respecta proporția (1.8), numărul de molecule din componentul j este $N_j = N \cdot \alpha_j / \sum_j \alpha_j$. Fracția molară a amestecului cu compoziția dată de proporția (1.8) este:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j} = \frac{\frac{N_j}{N_A}}{\sum_j \frac{N_j}{N_A}} = \frac{N_j}{\sum_j N_j} = \frac{N \cdot \alpha_j / \sum_j \alpha_j}{\sum_j N \cdot \alpha_j / \sum_j \alpha_j} = \frac{N \cdot \alpha_j}{\sum_j N \cdot \alpha_j} = \frac{\alpha_j}{\sum_j \alpha_j} \quad (1.9)$$

Expresia rezultată (1.9) nu depinde decât de compoziția dată de proporția (1.8) și nu depinde de numărul de moli sau molecule implicate așa că este o mărime intensivă.

Densitatea ρ a amestecului cu J componenți:

$$\rho = \frac{\sum_j m_j}{\sum_j V_j} \quad (1.10)$$

Ex.1.2. Să se demonstreze că densitatea este o mărime intensivă.

Rezolvare: se pleacă de la formula de definiție a densității, în care se explicitează masele:

$$\rho = \frac{\sum_j n_j M_j}{\sum_j V_j} = \frac{\sum_j n \cdot x_j M_j}{\sum_j V_j} = \frac{n \cdot \sum_j x_j M_j}{\sum_j V_j} = \frac{\sum_j x_j M_j}{\sum_j V_j / n} = \frac{\sum_j x_j M_j}{V_m} \quad (1.11)$$

Formula (1.11) este o expresie în care intervin numai mărimi intensive (x_j , M_j și V_m) și atunci definește o mărime intensivă.

Energia

Cea mai elementară definiție a energiei este capacitatea ei de a efectua lucru.

Prin conservarea energiei se înțelege energia ce nu poate fi creată și nici distrusă dar poate fi transferată dintr-o parte a universului în alta (ex.: apa dintr-un vas care este încălzită prin electricitatea generată de o termocentrală), cantitatea totală de energie disponibilă rămânând constantă.

Pe baza conservării energiei se definesc și se corelează cele mai multe proprietăți ale materiei, se efectuează interpretările spectroscopice (când energia se transferă între moleculă și câmpul electromagnetic sub formă de radiație). De asemenea, conservarea energiei se aplică și în studiul proceselor chimice (viteza unei reacții este în principiu determinată de viteza cu care se acumulează excesul de energie dintr-o moleculă sau o legătură individuală dintr-o moleculă); timpul necesar pentru acumularea sa determină viteza cu care poate avea loc transformarea chimică.

În chimia-fizică se utilizează cu precădere trei tipuri de energie: energia cinetică, energia potențială și energia electromagnetică.

Energia cinetică E_c a unui corp este energia pe care o posedă acesta ca urmare a mișcării sale. Pentru un corp de masă m care se mișcă cu viteza v , energia cinetică este:

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (1.12)$$

Energia potențială E_p a unui corp este energia pe care acesta o posedă ca urmare a poziției sale în spațiu. Valoarea zero a energiei potențiale este arbitrară (ex.: energia potențială gravitațională a unui corp se consideră de regulă zero, la suprafața Pământului; pentru două particule încărcate electric energia potențială electrostatică zero se realizează la depărtarea lor la ∞). Nu se poate da o expresie universală pentru energia potențială, ea depinzând de tipul interacțiunii (natura câmpului) la care este supus corpul. Cele mai cunoscute energii potențiale sunt cea gravitațională $E_p(g)$, $E_p(M)$ și cea electrostatică $E_p(Q)$:

$$E_p(g) = mgh, E_p(M) = mG \frac{M}{r}, E_p(Q) = q \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.13)$$

unde: m = masa particulei;

g = accelerația gravitațională;

h = înălțimea;

M = masa referinței (Pământului);

G = constanta gravitațională;

r = distanța între particule;

q, Q = sarcina particulei în mișcare, respectiv sarcina referinței.

Energia potențială gravitațională $E_p(g)$ este folosită pentru descrierea interacțiunilor între mase situate la distanță mare ($h \gg r$) iar energia potențială gravitațională $E_p(M)$ este folosită pentru descrierea interacțiunilor la distanță mică ($h \sim r$).

Energia potențială electrostatică $E_p(Q)$ (Coulomb) este frecvent folosită pentru descrierea interacțiunilor între electroni, nuclee și ioni.

Radiația electromagnetică

Energia câmpului magnetic determină absorbția și emisia de radiație electromagnetică și din acest motiv este utilizată în spectroscopie și fotochimie.

Un câmp electromagnetic este o perturbare care se propagă în vid cu viteza luminii în vid $c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$.

Un câmp electromagnetic poate fi privit ca fiind alcătuit din două componente, un câmp electric (care acționează asupra

particulelor încărcate în repaus sau mișcare) și un câmp magnetic (care acționează numai asupra sarcinilor în mișcare); fiecare câmp produce o forță care poate accelera particula. Un câmp electromagnetic este generat de sarcini în mișcare. Un exemplu în acest sens sunt electronii care se

deplasează înainte și înapoi într-o antenă și generează astfel o perturbare electromagnetică⁴ ce se propagă în spațiu.

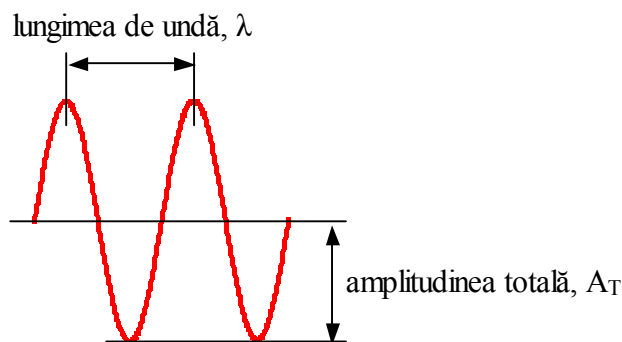


Figura 1.1: Propagarea câmpului electromagnetic

Un câmp electromagnetic poate induce mișcare în particule încărcate așa cum se petrece în antena unui aparat de radio la recepție. Câmpul electromagnetic se propagă ca o undă sinusoidală și se caracterizează prin lungimea de undă λ (care este distanța între maximele

începând de la undă) și energia undei care depinde de amplitudinea totală A_T , care este valoarea maximă a perturbației (Figura 1.1).

Unități de energie

Toate formele de energie sunt liber convertibile dintr-o formă în alta. Energia totală rămâne însă aceeași cu toate aceste transformări. În Sistemul Internațional (S.I.) toate formele de energie se măsoară în Jouli (J); $1\text{J}=1\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$. 1J este o energie destul de mică; de exemplu o bătaie a inimii consumă cca. 1J.

În Tabelul 1.1 se prezintă clasificarea radiației electromagnetice în funcție de frecvența și lungimea sa de undă, împreună cu tipurile de mișcări care absorb sau emit energie de o anumite lungime de undă.

Tabelul 1.1: Clasificarea radiației electromagnetice

mișcări	tipul radiației		λ
rotație moleculară	radio		1 m
			$10^{-1}\text{m}=1\text{dm}$
	microunde		$10^{-2}\text{m}=1\text{cm}$
			$10^{-3}\text{m}=1\text{mm}$
vibrație moleculară	infraroșu îndepărtat		10^{-4}m
	infraroșu apropiat		10^{-5}m $10^{-6}\text{m}=1\mu\text{m}$ 700nm
excitare electronică	roșu verde violet	vizibil	420nm
	ultraviolet		10^{-7}m
	ultraviolet de vid		10^{-8}m $10^{-9}\text{m}=1\text{nm}$
excitarea miezului electronic	raze X		10^{-10}m
			10^{-11}m
excitare nucleară ⁵	raze γ		$10^{-12}\text{m}=1\text{pm}$
			10^{-13}m
	raze cosmice		10^{-14}m

Energia molară E_m este cantitatea de energie raportată la cantitatea de substanță și se exprimă în $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ însă o unitate de măsură mai des folosită în chimie este electronvoltul (eV).

De exemplu, dacă energia cinetică medie a unei molecule de gaz este $E_{c,\text{medie}} = 6\cdot 10^{-21}$ J, atunci energia molară se obține prin înmulțire cu numărul lui Avogadro, $E_m = E_{c,\text{medie}}\cdot N_A$ și este de $3.6\cdot 10^3 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 3.6 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Multe reacții implică energii de 10^2kJmol^{-1} ; de exemplu la arderea unui mol de gaz metan, CH_4 , se degajă 890 kJ.

Electronvoltul (eV) se definește ca energia cinetică obținută prin accelerarea unui electron sub o diferență de potențial de 1V.

Astfel, energia transmisă de o baterie de 1.5V unui electron ce străbate traseul de la o bornă la alta este de 1.5eV. Conversia în joule se face după formula:

$$1\text{eV} = 1\text{e}\cdot 1\text{V} = 1.6\cdot 10^{-19}\text{ J} \quad (1.14)$$

Multe procese din chimie necesită energii de ordinul a câțiva electronvolți. Pentru a îndepărta un electron din atomul de sodiu sunt necesari $\approx 5\text{eV}$.

Echilibrul

Echilibrul stă la baza termodinamicii clasice. Studiile efectuate asupra îmbunătățirii randamentului mașinilor cu abur, în care arderea unui combustibil este transformată în forță motrice, au permis formularea a două principii ale termodinamicii: Principiul I (care exprimă conservarea energiei) și Principiul II (care referă sensul transformărilor naturale). Aceleași legi care guvernează transformarea mișcării moleculare dezordonate (căldura) în mișcare ordonată (lucrul mecanic) guvernează și fenomenele de transformare ale unui ansamblu haotic de molecule mai mici într-o moleculă mai complicată cum este o enzimă.

Legătura profundă între mașinile termice și chimie a fost făcută de Josiah Willard Gibbs (care a încorporat informațiile asupra energiei unei transformări și le-a aplicat asupra transformărilor fizice și chimice ale materiei) și de Ludwig Boltzmann, cu contribuții decisive în ceea ce privește formularea principiilor termodinamicii.

Modelul cinetic al gazelor permite studiul efectelor termice produse sau absorbite în cursul reacțiilor chimice și constituie principala aplicație a Principiului I.

Principiul II⁶ pune bazele măsurii în care energia este disipată într-o manieră dezordonată; este important de reținut că toate procesele chimice naturale sunt însoțite de o creștere netă a dezordinii universului, astfel încât analizând direcția în care va crește dezordinea vom aprecia tendința unui proces de a avea loc sau nu. Gradul de disipare a energiei este măsurat de proprietatea *entropie* și considerațiile asupra direcției proceselor naturale se bazează pe caracteristicile entropiei.

Energia Gibbs combină trăsăturile esențiale ale primelor două principii astfel încât să se țină seama de mărimea și gradul de disipare a energiei. Energia Gibbs este punctul de plecare al majorității aplicațiilor practice în domeniul termochimiei și poate fi folosită pentru descrierea transformărilor sistemelor fizice și chimice care și-au atins echilibrul.

2. Gaze

Gazul ideal (perfect). Stările gazelor

Cea mai simplă stare a materiei este starea gazoasă care se caracterizează prin faptul că umple orice vas pe care-l ocupă. Din punctul de vedere al modelului, avem gaze ideale și gaze reale iar din punctul de vedere al compoziției avem gaze pure și amestecuri de gaze.

Gazul ideal (perfect) este ansamblul de molecule (sau atomi) care pot fi asimilate cu puncte materiale ce posedă masă, au dimensiuni neglijabile, care se află în continuă mișcare dezordonată, haotică, și între care nu există forțe intermoleculare de atracție și respingere.

Spațiul ocupat de o probă de gaz este volumul său V ; numărul de molecule se exprimă prin cantitatea de substanță (numărul de moli) n ; caracterizarea unui gaz mai impune specificarea presiunii p și a temperaturii T .

Starea fizică a unei probe se caracterizează prin proprietățile sale fizice; două probe ale unei aceleiași substanțe care au aceleași proprietăți fizice sunt în aceeași stare.

Starea unui gaz pur este specificată prin valorile a trei parametri de stare independenți (presiune, temperatură, volum, densitate, cantitate de substanță, număr de molecule, ș.a.m.d.).

Starea unui gaz oarecare este specificată de regulă prin valorile a trei sau patru parametri de stare.

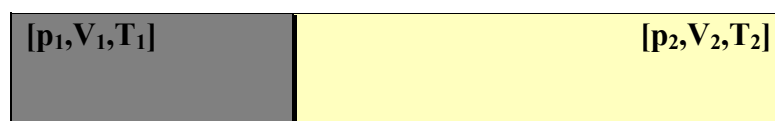
O primă consecință este că nu toți parametrii de stare sunt independenți, așa cum o dovedește și ecuația de stare a gazului ideal, care descrie un gaz la presiuni scăzute:

$$p = \frac{n}{V} \cdot RT = c_m RT \quad (2.1)$$

unde R este o constantă comună pentru toate gazele, numită constanta universală a gazelor perfecte.

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{101325 \text{ N/m}^2 \cdot 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}}{273,15 \text{ K}} = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (2.2)$$

Presiunea p se definește ca fiind forța raportată la unitatea de suprafață. Un sistem format din două gaze separate printr-un perete mobil este în echilibru mecanic dacă presiunile celor două gaze sunt egale, $p_1 = p_2$:



Unitatea în S.I. pentru presiune este pascalul (Pa):

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

Mai sunt folosite bar, atmosfera (atm) și torr:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}; 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}; 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mmHg}.$$

Ex.2.1. Să presupunem că Isaac Newton cântărea 65kg. Să se calculeze presiunea pe care o exercita pe pământ când era încălțat cu:

(a) bocanci cu tălpi, de arie totală de 250 cm^2 ;

(b) patine, cu arie totală de 2 cm^2 .

Rezolvare: forța exercitată de Newton este $F = 65\text{kg} \cdot 9.81\text{ms}^{-1} = 6.4 \cdot 10^2 \text{N}$ și e aceeași în ambele cazuri; presiunea este F/A , unde A aria, deci $p_{(a)} = 6.4 \cdot 10^2 / 2.5 \cdot 10^{-2} \text{m}^2 = 2.6 \cdot 10^4 \text{Pa}$; $p_{(b)} = 3.2 \cdot 10^6 \text{Pa}$. O presiune de 26 kPa corespunde la 0.26 atm și o presiune de 3.2 MPa corespunde la 31 atm.

Ex.2.2. Să se calculeze presiunea exercitată pe suprafața pământului de o masă de 1kg prin vârful unui ac cu suprafața de 10^{-2}mm^2 . R: $[9.8 \cdot 10^2 \text{MPa} = 9.7 \cdot 10^3 \text{atm}]$.

Ex.2.3. Să se calculeze presiunea la baza unei coloane de lichid, cu densitatea ρ și înălțimea h .

Rezolvare: $p = \rho gh$ și este independentă de forma secțiunii coloanei; masa crește cu suprafața dar în aceeași măsură crește și suprafața pe care acționează forța, cele două efecte compensându-se.

Ex.2.4. Să se calculeze presiunea la baza unei coloane cu lungimea l care face un unghi α cu verticala. R: $[p = \rho gl \cos(\alpha)]$.

Temperatura T este o mărime de stare intensivă ce măsoară starea termică a sistemului dată de agitația termică a moleculelor.

Conceptul de temperatură provine din observația că o variație în starea fizică (ex. volum) poate avea loc când două obiecte sunt în contact unul cu celălalt (fier înroșit în apă).

O variație de stare se interpretează ca un transfer de energie sub formă de căldură de la un obiect la altul. Temperatura este proprietatea care indică *direcția* de transfer a energiei; dacă energia trece de la A la B spunem că A are *temperatură* mai mare decât B (\Rightarrow direcția transferului de energie):

$A[p_1, V_1, T_1]$	\rightarrow	$(T_1 > T_2)$	$B[p_2, V_2, T_2]$
$A[p_1, V_1, T_1]$	\leftarrow	$(T_1 > T_2)$	$B[p_2, V_2, T_2]$
$A[p_1, V_1, T_1]$		$(T_1 = T_2)$	$B[p_2, V_2, T_2]$

Dacă nu are loc nici o schimbare când cele două obiecte A și B sunt în contact termic atunci se spune că A și B sunt în *echilibru termic*.

Principiul „0” al termodinamicii (tranzitivitatea echilibrului termic):

Dacă A este în echilibru termic cu B și B este în echilibru termic cu C atunci și C este în echilibru termic cu A.

Principiul 0 stă la baza construcției termometrului, care indică variația temperaturii prin intermediul variației unei proprietăți fizice, cum este dilatarea în lungime a unei coloane de mercur.

Scara Celsius împarte variația proprietății fizice observate de la echilibrul cu sistemul „apă+gheață” până la echilibrul cu sistemul „apă la fierbere” în 100 de diviziuni, numite grade Celsius și notate °C.

Scara Celsius este identică cu *scara Kelvin*⁷ (scara termodinamică de temperatură) iar relația între valorile temperaturilor pe cele două scări este dată de:

$$T[\text{K}] = t[^\circ\text{C}] + 273.15 \quad (2.3)$$

Legile gazelor ideale

Robert Boyle⁸ a arătat cu bună aproximație, în 1661, că pentru o cantitate de gaz aflată la o temperatură constantă, presiunea și volumul sunt date de $p \cdot V = \text{const.}$ (*Legea Boyle- Mariotte*).

În Figura 2.1 se prezintă dependența presiune (volum) pentru o cantitate de gaz aflată la diferite temperaturi; fiecare curbă e o hiperbolă și se numește *izotermă*.

Dependența $p_1 = p_1(V)$ este corespunzătoare unei temperaturi T_1 mai mică decât T_2 a dependenței $p_2 = p_2(V)$ și aceasta la rândul ei mai mică decât T_3 a dependenței $p_3 = p_3(V)$.

J. L. Gay-Lussac⁹ a studiat efectul temperaturii asupra unei probe de gaz menținută la o presiune constantă și a observat că $V/T = \text{const.}$ (*Legea Gay-Lussac*). În Figura 2.2 se prezintă dependența volum (temperatură) pentru un gaz aflat la diferite presiuni; fiecare dependență este liniară și se numește *izobară*.

Louis Charles a studiat efectul temperaturii asupra unei probe de gaz menținută la un volum constant și a observat că $p/T = \text{const.}$ (*Legea Charles*). Explicația moleculară a legii lui Charles constă în faptul că prin ridicarea temperaturii unui gaz crește viteza medie a moleculelor sale, acestea se ciocnesc mai frecvent de pereții vasului și au astfel un impact mai puternic, astfel crește presiunea efectuată de moleculele gazului asupra acestora.

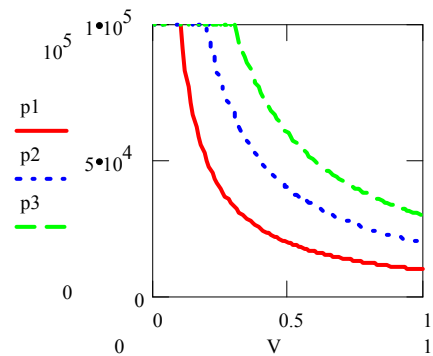


Figura 2.1: Izotermele gazului perfect $p_1V = 10^4$, $p_2V = 2 \cdot 10^4$, $p_3V = 3 \cdot 10^4$

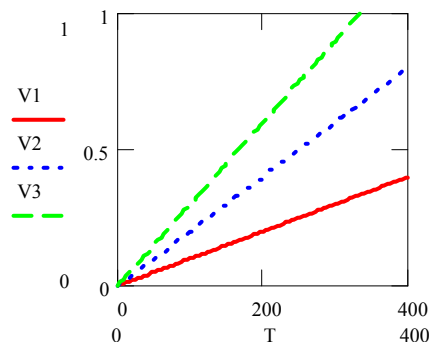


Figura 2.2: Izobarele gazului perfect $V_1/T = 10^{-3}$, $V_2/T = 2 \cdot 10^{-3}$, $V_3/T = 3 \cdot 10^{-3}$

Dependența $V_1 = V_1(T)$ (Figura 2.3) este corespunzătoare unei presiuni p_1 mai mari decât p_2 a dependenței $V_2 = V_2(T)$ și aceasta la rândul ei mai mare decât p_3 a dependenței $V_3 = V_3(T)$.

O ultimă informație experimentală importantă este că la presiune și temperatură date, volumele molare V_m ale tuturor gazelor sunt aproximativ aceleași iar pentru gazul ideal sunt identice. Această observație duce la legea lui *Avogadro*¹⁰:

$$V/n = \text{const. (la } p = \text{const. și } T = \text{const.)} \quad (2.4)$$

care este formularea modernă a legii formulate de Avogadro: „volume egale de gaz la aceeași presiune și temperatură conțin același număr de molecule”.

Legea generală a gazelor ideale

Cele patru observații experimentale prezentate mai sus, adică:

(Boyle-Mariotte): $pV = \text{const.}$ (pentru $n = \text{const.}$ și $T = \text{const.}$)

(Gay-Lussac): $V = T \cdot \text{const.}$ (pentru $n = \text{const.}$ și $p = \text{const.}$)

(Charles): $p = T \cdot \text{const.}$ (pentru $n = \text{const.}$ și $V = \text{const.}$)

(Avogadro): $V = n \cdot \text{const.}$ (pentru $p = \text{const.}$ și $T = \text{const.}$) (2.5)

pot fi combinate într-o singură expresie:

$$pV = nT \cdot \text{const.} \quad (2.6)$$

Constanta s-a obținut experimental, pentru toate gazele ce respectă modelul gazului perfect, se notează cu R , iar expresia devine:

$$pV = nRT \quad (2.7)$$

Valoarea constantei R (constanta universală a gazelor perfecte) este cea dată în tabelul introductiv cu mărimi și unități fundamentale. Ecuația obținută se numește *ecuația gazelor ideale*. Ea este o ecuație de stare *aproximativă* pentru orice gaz.

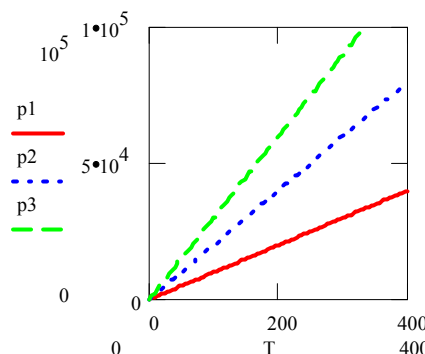
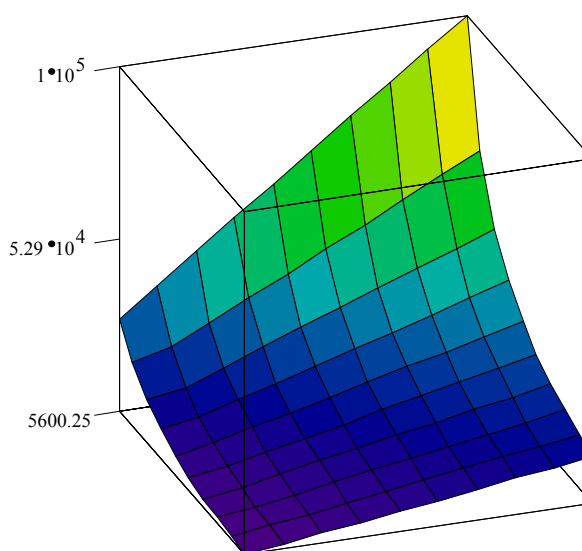


Figura 2.3 : Izocorele gazului perfect
 $p_1/T = 100$, $p_2/V = 200$, $p_3/V = 300$



V, T, p

Figura 2.4 : Suprafața stărilor posibile ale unui gaz ideal
 $pV/T = 308$, $V \in [1, 5.5]$, $T \in [100, 325]$, $p \in [5.6 \cdot 10^3, 10^5]$

Ecuția devine cu atât mai exactă cu cât presiunea gazului se apropie mai mult de 0, când spunem că gazul se *apropie de modelul gazului ideal*.

Suprafața din Figura 2.4 este o diagramă a presiunii unei cantități fixe de gaz perfect reprezentată în funcție de volumul său și de temperatura termodinamică conform ecuației prezentate; reprezentarea a fost făcută cu ajutorul MathCad.

Ex.2.5. Într-un proces industrial azotul este încălzit la 500K, într-un vas de volum constant. Dacă el intră în vas la o presiune de 100atm și temperatura de 300K, ce presiune ar exercita la temperatura de lucru, dacă s-ar comporta ca un gaz perfect?

Rezolvare:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = R = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (2.8)$$

de unde $p_2 = 500K \cdot 100atm / 300K = 167atm$.

Experimental se constată că presiunea este de 183atm, ceea ce face ca ipoteza gazului perfect să provoace o eroare de 10%.

Ex.2.6. Care ar fi temperatura aceleiași probe supusă la o presiune de 300atm? R: [900K].

Două seturi de condiții se folosesc curent ca „standard” pentru raportarea datelor: *Temperatura și presiunea standard* (PTS) care sunt 0°C și 1atm (273.15 K și 101325 Pa); *Temperatura și presiunea ambiantă standard* (PTAS) care sunt 25°C și 10⁵ Pa (298.15 K și 0.9869 atm).

Volumele molare ale unui gaz perfect corespunzătoare se obțin prin înlocuirea în formula gazului ideal și sunt:

$$V_m(\text{TPS}) = 22.414 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ și } V_m(\text{TPAS}) = 24.789 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Legea lui Dalton

Considerând un amestec de gaze care nu reacționează între ele, proprietățile amestecului se manifestă prin ecuații similare cu cele ale unui singur gaz, deoarece fiecare gaz respectă legea generală.

În secolul 19, John Dalton a formulat legea¹¹:

(Dalton) Presiunea exercitată de un amestec de gaze ideale este suma presiunilor exercitate de gazele individuale dacă fiecare ar ocupa singur același volum. (2.9)

Presiunea exercitată de un gaz j, dacă ar ocupa singur volumul vasului și s-ar comporta ideal se numește *presiune parțială* a gazului. Formula de calcul a legii lui Dalton pentru un amestec de gaze J cu j componenți este:

$$p = \sum_{j \in J} p_j \quad (2.10)$$

unde: $p_j = \frac{n_j RT}{V}$.

Ex.2.7. Un vas cu volumul de 10l conține 1 mol N₂ și 3 moli H₂ la 298K. Care este presiunea totală a gazului și presiunea fiecărui component, dacă fiecare component se comportă ca un gaz ideal?

Rezolvare: $p = p_A + p_B = (n_A + n_B) \cdot RT/V$, $RT/V = 2.45 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1}$, $p(\text{N}_2) = 2.45 \text{ atm}$; $p(\text{H}_2) = 7.35 \text{ atm}$; $p = 9.80 \text{ atm}$;

Ex.2.8. Să se calculeze presiunea totală când 1 mol N₂ și 1 mol O₂ se adaugă în același vas cu azotul și hidrogenul din Ex.7 la 298K? R: [17.1 atm].

Presiuni parțiale

La amestecuri de substanțe la care componenții nu se influențează reciproc (prin reacții chimice) fiecare component contribuie cu o valoare proprie la mărimile fizice ale amestecului.

Compoziția se exprimă cantitativ cel mai frecvent cu ajutorul fracțiilor molare.

Utilizând expresia (1.7) pentru fracția molară se obțin expresiile presiunilor parțiale:

$$p_j = p \cdot x_j \quad (2.11)$$

unde: p este presiunea totală a amestecului.

Ex.2.9. Compoziția în procente de masă a aerului uscat la nivelul mării este aproximativ următoarea: 75.5%N₂, 23.2%O₂, 1.3%Ar. Care este presiunea parțială a fiecărui component, dacă presiunea totală este de 1 atm?

Rezolvare: se consideră x g aer; expresiile pentru numerele de moli sunt:

$n(\text{N}_2) = x \cdot 75.5/M(\text{N}_2)$; $n(\text{O}_2) = x \cdot 23.2/M(\text{O}_2)$; $n(\text{Ar}) = x \cdot 1.3/M(\text{Ar})$; Din sistemul periodic se extrag valorile maselor molare: $M(\text{N}_2) = 2 \cdot 14.01 = 28.02$; $M(\text{O}_2) = 2 \cdot 16.00 = 32.00$; $M(\text{Ar}) = 39.95$, deci $n(\text{N}_2) = x \cdot 2.7$ moli; $n(\text{O}_2) = x \cdot 0.725$ moli; $n(\text{Ar}) = x \cdot 0.0325$ moli; numărul total de moli este $n = \sum_{i=1}^3 n_i = n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2) + n(\text{Ar}) = x \cdot 3.4575$ moli; aplicând formulele pentru fracțiile molare obținem: $x(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)/n = 0.780$; $x(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)/n = 0.210$; $x(\text{Ar}) = n(\text{Ar})/n = 0.0096$:

Tabelul 2.1:

mărimă \ gaz	N ₂	O ₂	Ar
fracție molară:	0.780	0.210	0.0096
presiune parțială (atm):	0.780	0.210	0.0096

De notat că *presiunile parțiale se definesc* prin formula de mai sus, indiferent dacă sunt gaze reale sau gaze ideale; $p_j = x_j \cdot p$ pentru orice gaz.

Ex.2.10. Dacă se ține seama și de bioxidul de carbon, procentele de masă ale aerului uscat sunt: 75.52%N₂, 23.15%O₂, 1.28%Ar și 0.046%CO₂. Care sunt presiunile parțiale, dacă presiunea totală este 0.9atm? R: 0.703atm(N₂); 0.189atm (O₂); 0.0084atm (Ar); 0.00027atm (CO₂).

3. Teoria cinetică a gazelor. Gazele reale

Teoria cinetică a gazelor

Proprietățile unui gaz ideal pot fi exprimate calitativ printr-un model în care moleculele de gaz se află într-o continuă mișcare haotică. *Teoria cinetică a gazelor*¹² pune bazele cantitative ale exprimării proprietăților gazelor.

Ipoteza de lucru în cazul gazelor ideale este că nu există interacțiuni între moleculele de gaz astfel încât energia potențială de interacțiune dintre molecule este neglijabilă în raport cu energia cinetică.

*Ipotezele teoriei cinetice a gazului ideal*¹³:

1. Gazul este alcătuit din molecule de masă m_0 , diametru d , în continuă mișcare haotică;
2. Dimensiunea moleculelor este neglijabilă (diametrele moleculelor sunt mult mai mici decât distanța medie parcursă între ciocniri);
3. Moleculele nu interacționează, cu excepția ciocnirilor perfect elastice, când distanța între centrele lor este egală cu d .

O ciocnire elastică se produce atunci când energia cinetică totală a sistemului de două molecule este aceeași înainte și după ciocnire (conservarea energiei cinetice). Tot în ciocnirile elastice se conservă și impulsul.

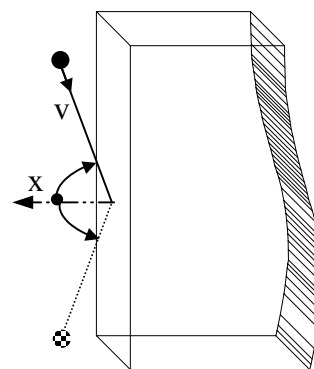


Figura 3.1 : Ciocnirea elastică a unei molecule de un perete

Considerând o ciocnire între o moleculă și un perete perpendicular pe axa x , (Figura 3.1) variația impulsului în ciocnirea perfect elastică a unei molecule de perete este $2m_0|v_x|$. Considerând că jumătate din particulele cu viteza $|v_x|$ aflate în vecinătatea peretelui $|v_x|\Delta t$ ciocnesc peretele, avem expresia pentru variația totală a impulsului produsă asupra peretelui:

$$\Delta P = F \cdot \Delta t = \frac{1}{2} \cdot n \cdot N_A \cdot \frac{S \cdot |v_x| \cdot \Delta t}{V} \cdot 2m_0 |v_x| = \frac{nN_A m_0 S v_x^2 \Delta t}{V} = \frac{nM S v_x^2 \Delta t}{V} \quad (3.1)$$

de unde rezultă forța cu care moleculele apasă asupra peretelui.

Raportând forța la aria peretelui S , obținem presiunea:

$$p = \frac{nM v_x^2}{V} \quad (3.2)$$

Mărimea v_x^2 este o valoare medie și din acest motiv se notează cu $\langle v_x^2 \rangle$; ținând seama că viteza pătratică medie $\langle v^2 \rangle$ a moleculelor este dată de:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad (3.3)$$

Probabilitatea de mișcare este egală în lungul celor 3 axe, $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$. Acest considerent se poate exprima și prin echipartiția energiilor cinetice:

$$m_0 \cdot \langle v_x^2 \rangle / 2 = m_0 \cdot \langle v_y^2 \rangle / 2 = m_0 \cdot \langle v_z^2 \rangle / 2 \quad (3.4)$$

Această relație reprezintă prima *consecință a modelului gazului ideal*. Ea este o consecință directă a ipotezei 1 și se extinde și la modelele gazelor cu molecule cu mai mulți atomi. Prin urmare:

$$pV = \frac{1}{3} nM \cdot \langle v^2 \rangle \quad (3.5)$$

Dacă $\langle v^2 \rangle$ depinde numai de temperatură, atunci la $T = \text{const.} \Rightarrow pV = \text{const.}$ (Boyle), ca o a doua *consecință a modelului gazului ideal*.

Se folosește notația:

$$\tilde{v} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad (3.6)$$

Viteze moleculare

Aplicând ecuația obținută:

$$pV = \frac{1}{3} nM \tilde{v}^2 \quad (3.7)$$

pentru gazele ideale ($pV = nRT$), obținem:

$$pV = \frac{1}{3} nM \tilde{v}^2 = nRT \Rightarrow \tilde{v}^2 = \frac{3RT}{M}, \quad \tilde{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \quad (3.8)$$

Se observă că radicalul din viteza pătratică medie a moleculelor unui gaz ideal este proporțional cu rădăcina pătrată a temperaturii și invers proporțional cu rădăcina pătrată a masei molare.¹⁴ În ecuația (3.8), constanta $k = R/N_A$ este constanta lui Boltzmann.

Energia cinetică a unei molecule ce rezultă din vitezele moleculare este (vezi 1.12 și 3.8):

$$E_c(m_0) = m_0 \cdot \langle v^2 \rangle / 2 = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T \quad (3.9)$$

de unde, pentru un mol ($m = M$, $N = N_A$), energia cinetică totală a gazului este $E_c = E_c(m_0) \cdot N$,

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot M \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot RT \quad (3.10)$$

Ex.3.1. Masa molară a CO_2 este $44.01 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cât este radicalul vitezei pătratice medii la 298K?

Rezolvare: la 298K, $\tilde{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 411 \text{ms}^{-1}$.

Distribuția moleculelor după viteze

Mărimea \tilde{v} este radical din viteza pătratică medie și este diferită de viteza medie \bar{v} . Distribuția vitezelor moleculelor, adică frecvența moleculelor care au viteze cuprinse între s și $s+ds$, a fost stabilită de James Clerk Maxwell:

$$f(s) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} s^2 e^{-Ms^2/2RT}, \text{ unde evident } \int_0^{\infty} f(s) ds = 1 \quad (3.11)$$

și se numește *distribuția Maxwell a vitezelor*. Reprezentând grafic dependența $f = f(s)$ pentru diferite temperaturi T și diferite mase molare M , obținem graficul din Figura 3.2, unde $f_1 = f_1(T_1, M_1)$, $f_2 = f_2(T_2, M_2)$, $f_3 = f_3(T_3, M_3)$.

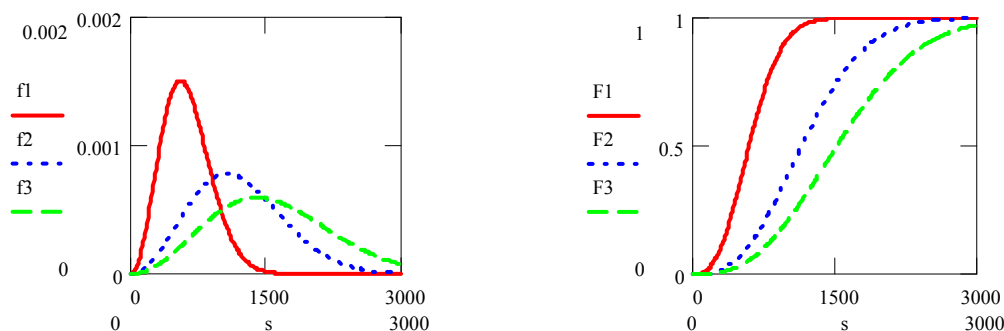


Figura 3.2 : Funcțiile de distribuție f_1, f_2, f_3 și de probabilitate F_1, F_2, F_3 pentru modulul vitezilor moleculare s rezultate din modelul Maxwell-Boltzman
(1): $T=73\text{K}$, $M=4 \cdot 10^{-3}\text{kg}$; (2): $T=273\text{K}$, $M=4 \cdot 10^{-3}\text{kg}$; (3): $T=473\text{K}$, $M=4 \cdot 10^{-3}\text{kg}$

Dacă $M = M_1 = M_2 = M_3$, atunci graficul reprezintă același gaz la diferite temperaturi și $T_1 > T_2 > T_3$ și $f_1 = f_1(T_1, M)$, $f_2 = f_2(T_2, M)$, $f_3 = f_3(T_3, M)$, adică viteza variază mai puțin și mai repede pentru temperaturi joase și mai mult și mai lent pentru temperaturi mai mari.

Dacă $T = T_1 = T_2 = T_3$ atunci graficul reprezintă gaze diferite la aceeași temperatură și $M_1 < M_2 < M_3$ și $f_1 = f_1(T, M_1)$, $f_2 = f_2(T, M_2)$, $f_3 = f_3(T, M_3)$, adică viteza variază mai puțin și mai repede pentru molecule mari și mai lent pentru molecule mici.

Viteza medie și radical din viteza medie pătratică¹⁵ rezultă ca fiind date de ecuațiile:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} s \cdot f(s) ds, \quad \tilde{v} = \sqrt{\int_0^{\infty} s^2 \cdot f(s) ds} \quad (3.12)$$

Ex.3.2. Care este viteza medie \bar{v} a moleculelor de N_2 din aer la 25°C ?

Indicație: se știe că $\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$.

Rezolvare:

$$\bar{v}(N_2) = \int_0^{\infty} s \cdot f(s) ds = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} s^3 e^{-\frac{M}{2RT}s^2} ds = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{2RT}{M} \right)^2 = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = 475 \text{ms}^{-1}.$$

Ex.3.3. Să se calculeze prin integrare radical din viteza pătratică medie \tilde{v} a moleculelor de N_2 din aer la 25°C .

Indicație: se știe că $\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$.

Rezolvare:

$$\tilde{v}(N_2) = \int_0^{\infty} s^2 \cdot f(s) ds = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} s^4 e^{-\frac{M}{2RT} s^2} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left(\frac{2RT}{M} \right)^{5/2} \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

$$\tilde{v}(N_2) = 515 \text{ms}^{-1}.$$

Distribuția Maxwell-Boltzmann¹⁶

Fie o variabilă aleatoare X ale cărei valori $X = \{X_0, \dots, X_n\}$ se obțin cu probabilitățile $P = \{P_0, \dots, P_n\}$.

Evident că $P_0 + \dots + P_n = 1$. Valoarea medie $\langle X \rangle$ se obține din:

$$\langle X \rangle = \sum_{0 \leq i \leq n} X_i \cdot P_i \quad (3.13)$$

Dacă X parcurge un domeniu continuu $[a, b]$, se împarte intervalul în n subintervale $[X_i, X_{i+1}]$ cu $0 \leq i \leq n-1$ și $X_j = (b-a) \cdot j/n$, $0 \leq j \leq n$. Se ia $F(X_j)$ ca fiind probabilitatea ca variabila X să ia valori mai mici sau egale cu X_j , adică $F(X_j) = P(X \leq X_j)$. Evident, $F(a) = 0$ și $F(b) = 1$.

Probabilitatea ca X să se afle în intervalul $[X_i, X_{i+1}]$ este:

$$P(X_i < X \leq X_{i+1}) = P(X \leq X_{i+1}) - P(X \leq X_i) = F(X_{i+1}) - F(X_i) \quad (3.14)$$

Probabilitatea ca X să se afle în intervalul $[a=X_0, b=X_n]$ este:

$$P(a < X \leq b) = \sum_{0 \leq i \leq n-1} P(X_i < X \leq X_{i+1}) = \sum_{0 \leq i \leq n-1} (F(X_{i+1}) - F(X_i)) = F(b) - F(a) = 1 \quad (3.15)$$

Valoarea medie a lui X pe intervalul $[X_i, X_{i+1}]$ este pentru n mare. Aceasta se aproximează cu X_i așa încât (3.2) devine:

$$\langle X \rangle = \sum_{0 \leq i \leq n} X_i P(X_i < X \leq X_{i+1}) = \sum_{0 \leq i \leq n} X_i (F(X_{i+1}) - F(X_i)) \quad (3.16)$$

unde: F se numește funcție de probabilitate.

Se notează $f(x) = F'(x)$. Avem:

$$dF(x) = F'(x) dx = f(x) dx \quad (3.17)$$

De asemenea:

$$1 = F(b) - F(a) = \int_{[a,b]} dF(x) = \int_{[a,b]} f(x) dx \quad (3.18)$$

unde: f se numește funcție de distribuție.

Revenind la valoarea medie $\langle X \rangle$, la limită, când $n \rightarrow \infty$, se obține:

$$\langle X \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{0 \leq i \leq n} X_i (F(X_{i+1}) - F(X_i)) = \int_{[a,b]} x dF(x) = \int_{[a,b]} x f(x) dx \quad (3.19)$$

Expresia definește valoarea medie a unei variabile cu variație continuă ale cărei valori respectă funcția de distribuție f ; $f(x) dx$ este probabilitatea ca x să ia valori în intervalul $(x, x+dx)$.

În continuare ne propunem să determinăm funcția de distribuție a vitezelor moleculelor unui gaz.

Fie v viteza momentană a unei molecule:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (3.20)$$

Vom avea o funcție de distribuție $f = f(v) = f(v_x, v_y, v_z)$ și câte o funcție de distribuție pentru vitezele pe fiecare axă $g_1 = g_1(v_x)$, $g_2 = g_2(v_y)$, $g_3 = g_3(v_z)$.¹⁷ Întrucât alegerea direcțiilor

sistemului de referință este întâmplătoare și mișcarea este haotică rezultă că cele trei funcții g_1 , g_2 și g_3 sunt identice ca expresie, deci $g_1 = g_2 = g_3 = g$ și funcția de distribuție a vitezelor pe fiecare axă este $g(v_x)$, $g(v_y)$, $g(v_z)$.

Fiecare dintre variabilele v_x , v_y , v_z este independentă una de alta, însă viteza totală este o variabilă legată de cele trei prin formula (3.20). Deoarece v_x , v_y , v_z pot lua orice valori fără restricții, de la $-\infty$ la $+\infty$, ele urmează legea normală a lui Gauss, astfel că $g(x) = \alpha e^{-\beta x^2}$, cu $\beta > 0$; punând condiția ca g să fie o funcție de distribuție, adică:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x) dx = 1 \quad (3.21)$$

rezultă:

$$1 = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2} dx \quad (3.22)$$

Apelând la MathCad pentru calcularea acestei integrale, obținem:

$$1 = \alpha \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\beta}}, \text{ sau } \beta = \alpha^2 \pi \quad (3.23)$$

Rezultă că g este dat de:

$$g(x) = \alpha e^{-\pi \alpha^2 x^2} \quad (3.24)$$

Probabilitatea ca o moleculă să aibă componentele vitezei în domeniul $v_x \in (v_x, v_x + dv_x)$, $v_y \in (v_y, v_y + dv_y)$, $v_z \in (v_z, v_z + dv_z)$ este egală cu produsul probabilităților evenimentelor independente, $g(v_x)dv_x$, $g(v_y)dv_y$, $g(v_z)dv_z$ deci:

$$g(v_x)dv_x \cdot g(v_y)dv_y \cdot g(v_z)dv_z = g(v_x)g(v_y)g(v_z)dv_x dv_y dv_z = \alpha^2 g(v) dv_x dv_y dv_z \quad (3.25)$$

În ecuația (3.25) $dv_x dv_y dv_z$ reprezintă elementul de volum $dV = dV(v_x, v_y, v_z)$ din spațiul vitezelor (v_x, v_y, v_z) . Facem transformarea la coordonate polare (Figura 3.3). Pentru aceasta, fie sfera de rază v . Volumul sferei din spațiul vitezelor este:

$$V(v) = \frac{4\pi v^3}{3} \quad (3.26)$$

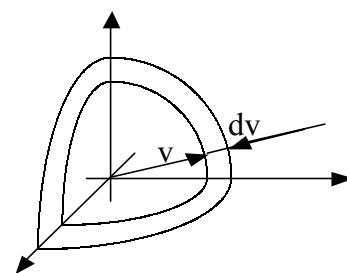


Figura 3.3: Vectorul viteză în coordonate polare

așa încât elementul de volum este $dV = dV(v) = 4\pi v^2 dv$. Exprimăm probabilitatea de a găsi particula în elementul de volum considerat:

$$f(v)dv = \alpha^2 g(v) dv_x dv_y dv_z = \alpha^2 g(v) \cdot 4\pi v^2 dv \quad (3.27)$$

Din (3.27) obținem expresia lui f :

$$f(v) = 4\pi v^2 \alpha^2 g(v) = 4\pi v^2 \alpha^3 e^{-\pi \alpha^2 v^2} \quad (3.28)$$

Valoarea lui α se obține din:

$$\frac{RT}{M} = \langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v^2 \cdot \alpha e^{-\pi\alpha^2 v^2} dv = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} v^4 e^{-\pi\alpha^2 v^2} dv = \alpha \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\pi^3 \alpha^6}} = \frac{1}{2\alpha\pi} \quad (3.29)$$

Din ecuația (3.29) rezultă:

$$\alpha = M/2\pi RT \quad (3.30)$$

O demonstrație pentru legea generală a gazelor

Se pornește de la expresia matematică a legii lui Gay-Lussac (2.5b) și respectiv legea lui Charles (2.5c):

Fie:

$$T = f(p, V) \quad (3.31)$$

Vrem să determinăm expresia lui f. Calculăm diferențiala totală:

$$dT = \frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial V} dV \quad (3.32)$$

Pentru:

$$p = \text{const.}, T/V = \text{const.} \Rightarrow T = \alpha(p)V \Rightarrow dT = \alpha(p)dV, dp = 0 \quad (3.33)$$

Înlocuind în (3.32) avem:

$$dT = \frac{\partial f}{\partial V} dV \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial V} = \alpha(p) \Rightarrow f(p, V) = \alpha(p)V \quad (3.34)$$

Pentru:

$$V = \text{const.}, T/p = \text{const.} \Rightarrow T = \beta(V)p \Rightarrow dT = \beta(V)dp, dV = 0 \quad (3.35)$$

Înlocuind în (3.32) avem:

$$dT = \frac{\partial f}{\partial p} dp \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial p} = \beta(V) \Rightarrow f(p, V) = \beta(V)p \quad (3.36)$$

Din (3.27) și (3.29) se obține:

$$\alpha(p)V = f(p, V) = \beta(V)p, \forall p, V \Rightarrow \frac{\alpha(p)}{p} = \frac{\beta(V)}{V} = \frac{\beta(V_0)}{V_0} = k \quad (3.37)$$

Deci:

$$\alpha(p) = kp, \beta(V) = kV, T = f(p, V) = \alpha(p)V = \beta(V)p = kpV \quad (3.38)$$

Pentru n = const., s-a obținut:

$$T = kpV \text{ sau } \gamma T = pV \quad (\gamma=1/k) \quad (3.39)$$

Făcând acum n variabil, avem:

$$\gamma(n)T = pV \text{ sau } V = \gamma(n)T/p \quad (3.40)$$

Utilizând Legea Boyle – Mariotte (2.5a) rezultă:

$$\frac{V}{n} = \frac{\gamma(n)}{n} \frac{T}{p} \Rightarrow \frac{\gamma(n)}{n} = \text{const.} \Rightarrow \gamma(n) = R \cdot n \quad (3.41)$$

Comparând (3.22) cu (3.41), rezultă:

$$pV = \gamma(n) \cdot T = n \cdot R \cdot T \quad (3.42)$$

Valoarea lui R se calculează experimental, $R = 8.31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Modelul gazului ideal aplicat la molecule cu mai mulți atomi

În deducerea formulei pentru viteza pătratică medie a moleculelor unui gaz monoatomic s-a obținut ecuația (3.8):

$$\tilde{v}^2 = \frac{3RT}{M} = \frac{3kT}{m_0} \quad (3.43)$$

unde s-a considerat că gazul este alcătuit din molecule sferice. Coeficientul 3 s-a obținut din echipartiția energiei pe cele trei grade de libertate (x,y,z).

Putem privi molecula dintr-un sistem de coordonate carteziene (Oxyz) sau polare (ORθφ) (Figura 3.4):

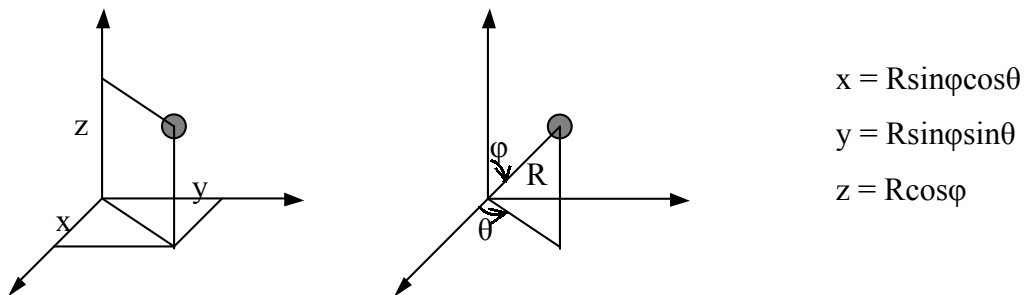


Figura 3.4: Molecula în sistem de coordonate (a) carteziene, (b) polare (c) relații de transformare de la coordonatele polare la coordonate carteziene

Să considerăm acum un sistem format din două molecule sferice. Pentru acest sistem numărul gradelor de libertate este suma gradelor de libertate corespunzătoare fiecărei molecule în parte (Figura 3.5):

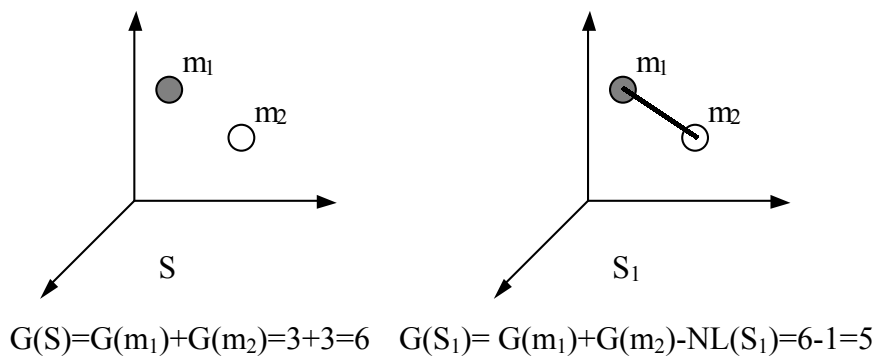


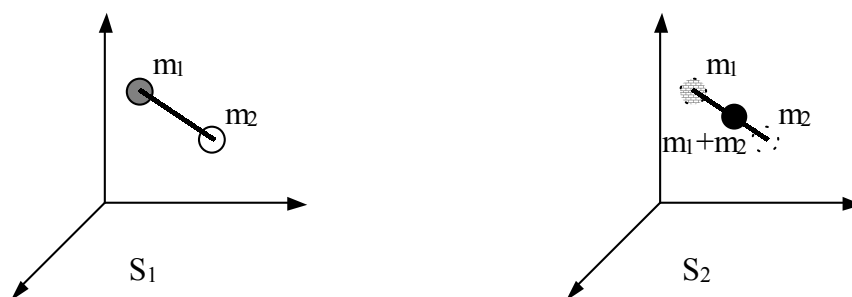
Figura 3.5: Aplicarea Teoremei lui Lagrange (a) 2 atomi liberi, (b) molecula formată din cei doi atomi

Dacă considerăm acum o moleculă compusă din două componente (atomi, ioni) sferice, pentru calculul numărului gradelor de libertate se aplică Teorema lui Lagrange referitoare la sistemele cu legături:

$$S = \{m_1, \dots, m_n\}; G(S) = \sum_{1 \leq i \leq n} G(m_i) - NL(m_1, \dots, m_n) \quad (3.44)$$

așa încât rezultă pentru S_1 un număr de $G(S_1) = 5$ grade de libertate.

Același rezultat poate fi obținut și pe altă cale, demonstrând astfel teorema lui Lagrange, pornind de la centrul de masă al sistemului de două particule (Figura 3.6):



$$G(S_1) = G(m_1) + G(m_2) - NL(S_1) = 6 - 1 = 5 \quad G(S_2) = G(m_1 + m_2) + G(SCM) = 3 + 2 = 5$$

Figura 3.6: Calculul gradelor de libertate ale unei molecule
(a) aplicarea Teoremei lui Lagrange (b) aplicarea Teoremei Centrului de Masă

Pentru calculul gradelor de libertate ale sistemului (m_1, m_2) privit din sistemul centrului de masă se realizează construcțiile din Figura 3.7:

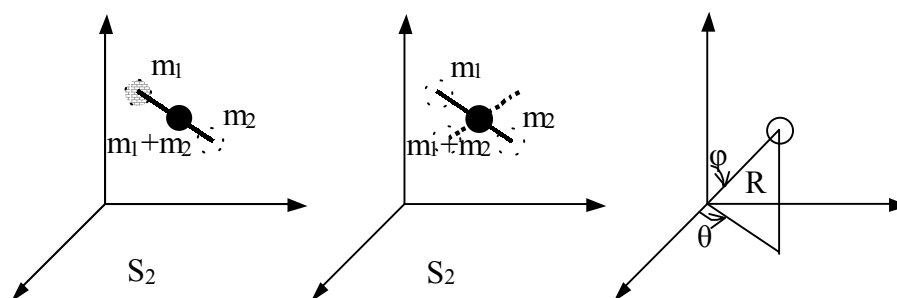


Figura 3.7: Gradele de libertate ale unei molecule cu centrul de masă fixat
(a) sistemul centrului de masă (SCM), (b) rotația în SCM, (c) coordonate polare în SCM

când se observă că sistemul are exact două grade de libertate.

Deoarece sistemul centrului de masă are trei grade de libertate, însumând (mișcarea centrului de masă și mișcarea corpurilor păstrând centrul de masă fix sunt mișcări independente) rezultă cinci grade de libertate.

Rezultatul obținut este corect în ipoteza temperaturilor joase, în care moleculele posedă doar energie de translație și rotație în jurul centrului de masă.

La temperaturi înalte, apar încă două mișcări, de vibrație în jurul poziției de echilibru și de rotație a atomilor pentru moleculele care permit acest lucru (cazul legăturilor σ).

Astfel, considerând o moleculă de hidrogen (H_2) la temperaturi înalte (hidrogenul respectă acest model la temperaturi de aproximativ 5000-7000 K), din *legea echipartiției energiei* aplicată în acest caz va rezulta:

$$m_0 \cdot \langle v_x^2 \rangle = m_0 \cdot \langle v_y^2 \rangle = m_0 \cdot \langle v_z^2 \rangle = m_0 \cdot \langle v_{r\theta,m}^2 \rangle = m_0 \cdot \langle v_{r\theta,m}^2 \rangle = m_0 \cdot \langle v_{v,a}^2 \rangle = m_0 \cdot \langle v_{r,a}^2 \rangle \quad (3.45)$$

unde: $\langle v_x^2 \rangle$, $\langle v_y^2 \rangle$, $\langle v_z^2 \rangle$ reprezintă vitezele pătratice ale centrului de masă;

$\langle v_{r\theta,m}^2 \rangle$ și $\langle v_{r\theta,m}^2 \rangle$ reprezintă vitezele pătratice în mișcarea de rotație a atomilor în jurul centrului de masă;

$\langle v_{v,a}^2 \rangle$ și $\langle v_{r,a}^2 \rangle$ reprezintă vitezele pătratice în mișcarea de vibrație și rotație a atomilor în jurul poziției de echilibru față de centrul de masă. În acest caz avem șapte grade de libertate.

După cum se poate observa și din Figura 3.8, pentru determinarea numărului de grade de libertate în mișcarea de vibrație/rotație atomică, s-a ales un alt sistem de referință decât cel al centrului de masă. Se

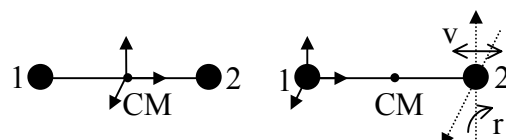


Figura 3.8: Vibrația moleculară privită din (a) SCM, (b) SR legat de atomul (1)

Se alege un sistem de referință fixat pe molecula 1 unde numărul de grade de libertate este egal cu numărul de posibilități de mișcare independente. Acest număr se poate obține alegând sistemul de referință pe moleculă astfel încât numărul de posibilități de mișcare identificate să fie minim. Pentru sistemul de referință al centrului de masă se identifică patru posibilități de mișcare (câte două pentru fiecare atom) în comparație cu sistemul de referință fixat pe unul din atomi unde se identifică doar două posibilități de mișcare.

În concluzie, formula generală pentru viteza pătratică medie a moleculelor unui gaz ideal este:

$$\tilde{v}^2 = \frac{i \cdot RT}{M} = \frac{i \cdot kT}{m} \quad (3.46)$$

unde: i numărul de grade de libertate ale unei molecule.

Se poate deduce și expresia numărului de grade de libertate pentru molecule poliatomice rigide la temperaturi joase, când se obține $i = 6$. Concluzionând pentru numărul gradelor de libertate i , avem: $i = 3$ pentru gaze formate din molecule monoatomice (He, Ne, H la temperaturi peste 7000 K), $i = 5$ pentru gaze formate din molecule diatomice la temperaturi joase cu legături σ (H_2 , $T < 5000$ K; HCl), $i = 7$ pentru gaze formate din molecule diatomice la temperaturi înalte cu legături σ (H_2 , 5000 K $< T < 7000$ K; HCl), $i = 6$ pentru gaze formate din molecule diatomice la temperaturi înalte cu legături π (O_2 , N_2) și molecule poliatomice (CH_4 , NH_3).

Temperaturile corespunzătoare fenomenelor de vibrație și rotație a atomilor în moleculă sunt proprii fiecărui gaz, pot fi puse în evidență experimental și se extrag din tabele.

Gazele reale

Abateri de la modelul gazului ideal se observă îndeosebi la presiuni mari și temperaturi scăzute. Se consideră raportul:

$$Z = \frac{pV}{nRT} \text{ sau } Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (3.47)$$

Reprezentând grafic $Z = Z(p)$ la $T = \text{const.}$ pentru diferite gaze, obținem Figura 3.9.

Se poate observa din grafic și din ecuația (3.47) că la același p , pentru $Z > 1$ volumul real $V > V_{\text{ideal}}$ efect datorat respingerii intermoleculare. În mod analog se tratează celelalte cazuri.

La presiuni mari avem $Z > 1$; la presiuni foarte scăzute $Z \approx 1$; la presiuni intermediare $Z < 1$. După cum este ușor de observat din expresia de definiție a lui Z (3.47), acesta măsoară abaterea gazului real de la modelul gazului ideal (pentru care, vezi și relația 2.7, $Z = 1$).

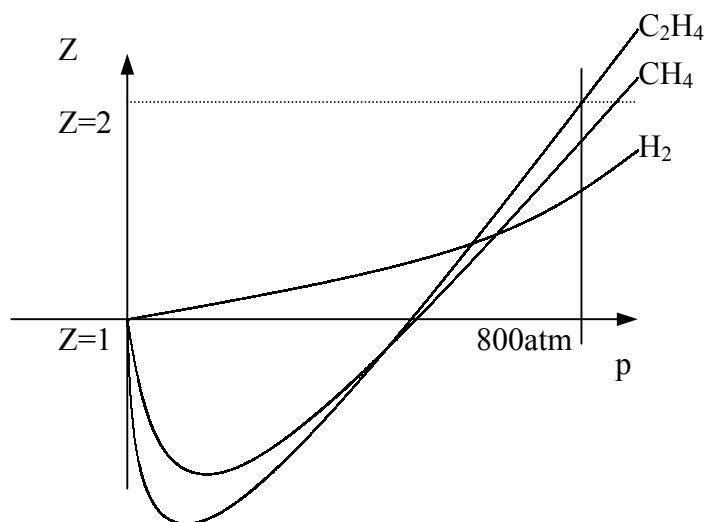


Figura 3.9: Diagrama de compresibilitate $Z = Z(p)$

Coefficienți viriali

Forma dependențelor $p = p(V_m)$ (Figura 3.10) care respectă dependența $p = p(V_m)$ din legea gazelor ideale doar la presiuni mici sugerează ecuații de forma:

$$\begin{aligned} pV_m &= RT(1+B'p+C'p^2+\dots) \text{ sau} \\ pV_m &= RT(1+B/V_m+C/V_m^2+\dots) \end{aligned} \quad (3.48)$$

Cele două expresii sunt variante ale *ecuației viriale*¹⁸ (din latinul forță) de stare.

1, B, C, respectiv 1, B', C' sunt *coeficienții ecuației viriale de stare*. De obicei $C/V_m^2 \ll B/V_m$. Valoarea pentru coeficientul B este obținută experimental și depinde de temperatură.

Chiar dacă la limită, când $p \rightarrow 0$, ecuația gazului real se poate aproxima prin ecuația gazului ideal, nu toate proprietățile la limită coincid.

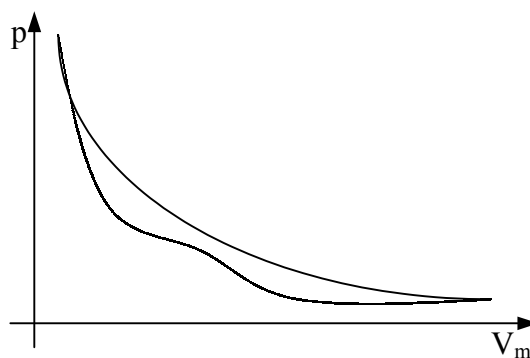


Figura 3.10: Reprezentarea în coordonate (p, V) a abaterii gazului real de la legea Boyle-Mariotte

Tabelul 3.1: Valoarea coeficientului virial B

gaz	temperatură	273K	600K
Ar		-21.2	11.9
CO ₂		-149.7	-12.4
N ₂		-10.5	-21.7
Xe		-153.7	-19.6

Astfel,

$$Z_{\text{ideal}} = pV_m/RT = 1; \quad \frac{\partial Z_{\text{ideal}}}{\partial p} = 0 \quad (3.49)$$

$$Z_{\text{real}} = pV_m/RT = 1+B'p+C'p^2; \quad \frac{\partial Z_{\text{real}}}{\partial p} = B' + 2pC' + \dots \quad (3.50)$$

și:

$$\left(\frac{\partial Z_{\text{ideal}}}{\partial p} \right)_{p \rightarrow 0} = 0, \quad \left(\frac{\partial Z_{\text{real}}}{\partial p} \right)_{p \rightarrow 0} = B' \quad (3.51)$$

Analog:

$$\left(\frac{\partial Z_{\text{real}}}{\partial V_m} \right)_{V \rightarrow \infty} = B \quad (3.52)$$

Deoarece B și B' depind de temperatură, poate exista o temperatură pentru care B = 0. Temperatura la care B = 0 se numește *temperatură Boyle*. La temperatura Boyle proprietățile gazului real coincid cu cele ale unui gaz ideal.

Tabelul 3.2: Temperatura Boyle pentru câteva gaze

gaz	T. Boyle
Ar	411.5
CO ₂	714.8
He	22.6
O ₂	405.9
aer	346.8

La temperatura Boyle, ecuația virială devine:

$$pV_m = RT(1+C'p^2+\dots) \text{ sau } pV_m = RT(1+C/V_m^2+\dots) \quad (3.53)$$

ceea ce arată că dependența $pV_m \approx RT$ este respectată mai bine.

Există o temperatură de la care izoterma pV_m nu mai respectă legea Boyle. Această temperatură se numește *temperatură critică*. Explicația faptului constă că o parte din gaz se transformă în lichid.

Punctul de pe diagrama $p = f(V_m)$ în care apare această anomalie se numește *punct critic* al gazului și se caracterizează prin *presiune critică* p_c și *volum molar critic* V_c .

Tabelul 3.3: Valorile constantelor critice caracteristice pentru fiecare substanță

gaz	p_c (atm)	V_c ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	T_c	Z_c
Ar	48.00	75.3	150.7	0.292
CO ₂	72.90	94.0	304.2	0.274
He	2.26	57.8	5.2	0.305
O ₂	50.14	78.0	154.8	0.308

Valorile critice sunt foarte utile în practică.

O primă observație este că faza lichidă a unei substanțe nu se formează deasupra temperaturii critice T_c . De aici rezultă și *imposibilitatea de lichefiere prin simplă comprimare*.

O a doua observație este că deasupra temperaturii critice substanța este gaz. Faza situată la $T > T_c$ poate fi mult mai densă decât cea care se aproximează de legea gazului ideal. Din acest motiv, faza pentru care $T > T_c$ se numește *fluid supercritic*.

Ecuția de stare a lui van der Waals

Prin aproximarea volumului molecular neglijabil în modelul gazului ideal se produce o eroare de aproximare. Ținând seama de volumul tuturor moleculelor, mobilitatea moleculelor este restrânsă și moleculele sunt limitate la un volum mai mic, $V-nb$. Se corectează legea gazelor ideale prin:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} \quad (3.54)$$

Prin neglijarea forțelor de natură potențială dintre molecule, proporționale cantitativ cu concentrația molară n/V se produce o eroare de aproximare. Corecția se face asupra presiunii, aceasta reducându-se proporțional cu pătratul concentrației $a(n/V)^2$.

Se corectează astfel legea gazului ideal:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \text{ sau } \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = RT \quad (3.55)$$

Relația (3.55) reprezintă ecuația de stare *van der Waals*. Valorile a și b se determină experimental măsurând volumul în funcție de presiune, a crește odată cu dimensiunea moleculei iar b crește, dar într-o măsură mai mică; b se numește *covolum*.

Tabelul 3.4: Valorile lui a și b , caracteristice fiecărui gaz și independente de temperatură

Gaz	a ($\text{atm}\cdot\text{l}^2\cdot\text{mol}^{-2}$)	b ($10^{-2}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$)
He	0.034	2.372
Ar	1.345	3.220
H ₂	0.244	2.663
N ₂	1.390	3.914
CO ₂	3.590	4.270

4. Principiul I al termodinamicii și consecințele sale

Termodinamica. Concepte

Termodinamica chimică are ca obiect studiul fenomenelor fizico-chimice însoțite de transformările de energie în care direct sau indirect intervine căldura.

Termodinamica clasică stabilește relații cantitative între variabile macroscopice (volum, presiune, temperatură, concentrație) ce definesc un sistem fizico-chimic de proporții mari, comparativ cu dimensiunile corpusculilor constituenți (atomi, molecule, etc.)

Universul este alcătuit din două părți, sistem și mediu înconjurător: *sistem* – parte din univers care ne interesează în mod special (ex: vas de reacție, motor, celulă electrochimică, celulă biologică); *mediu înconjurător* – locul în care ne facem observațiile.

Cele două părți sunt separate de o suprafață iar pentru a specifica sistemul și mediul său înconjurător trebuie să specificăm suprafața de separare dintre ele.

Tipul de sistem este determinat de caracteristicile suprafeței de separare:

sistem deschis / închis – materia poate fi / nu poate fi transferată prin suprafața de separare;

- sistemele închise și deschise pot schimba energie cu mediul înconjurător;

sistem izolat – sistem închis care nu este în contact mecanic și termic cu mediul înconjurător;

proces – transformare de stare (dilatare, răcire) sau transformare în starea fizică (topire, solidificare) sau transformare chimică complexă (se formează noi substanțe).

Un lucru este efectuat de sistem dacă în urma unui proces rezultă o energie cu care poate fi ridicată o greutate în mediu.

Un lucru se efectuează asupra sistemului dacă mediul transferă o energie cu care s-ar fi ridicat o greutate în mediu. Când este efectuat un lucru asupra unui sistem izolat, capacitatea sa de a efectua lucru crește, energia sa crește. Când un sistem izolat efectuează un lucru, capacitatea sa de a efectua lucru scade, energia sa scade.

Energia unui sistem poate varia și ca urmare a unui transfer de căldură:

suprafețele de separare adiabatice - nu permit transferul de căldură;

proces exoterm – proces în care se degajă energie sub formă de căldură;

proces endoterm – proces care absoarbe energie sub formă de căldură;

proces adiabatic – proces care se desfășoară într-un sistem izolat adiabatic;

Este ușor de observat că un proces endoterm adiabatic se face cu scăderea temperaturii sistemului și un proces exoterm se face cu creșterea temperaturii sistemului.

Am văzut că mișcarea haotică a moleculelor, respectiv viteza medie a acestora poate fi caracterizată cu ajutorul temperaturii:

$$\langle v \rangle^2 = \frac{8iRT}{3\pi M}, \quad \langle v^2 \rangle = \frac{iRT}{M}, \quad \text{pentru un gaz ideal} \quad (4.1)$$

Mișcarea haotică a moleculelor se numește *mișcare termică*.

Din punct de vedere molecular, *lucrul este transferul de energie datorită mișcării ordonate*.

Distincția între căldură și lucru se realizează în mediu. De exemplu lucrul efectuat de un curent electric asupra unui radiator poate ajunge ca mișcare termică în mediu.

Din punct de vedere molecular, cele două noțiuni pot fi definite astfel:

Lucrul este transferul de energie ce folosește mișcarea ordonată a atomilor din mediu;

Căldura este transferul de energie ce folosește mișcarea termică a atomilor din mediu.

Principiul I al termodinamicii

Energia internă U este energia totală a unui sistem. Ea este o funcție de stare:

$$\Delta U = U_f - U_i = \text{variația energiei interne} \quad (4.2)$$

U este o funcție de proprietățile care determină starea sistemului la un moment dat și independentă de calea prin care s-a ajuns la starea respectivă:

$$U = U(n, p, \dots) \quad (4.3)$$

Căldura și lucrul sunt căi echivalente pentru variația energiei interne a unui sistem.

Dacă un sistem este izolat de mediul înconjurător atunci nu are loc nici o variație de energie internă, sau, nu există nici o mașină care efectuează lucru mecanic fără consum energetic (*perpetuum mobile de speța I*):

Principiul I: energia internă a unui sistem izolat este constantă.

O consecință derivată din acest principiu experimental și raționamentul logic anterior este:

Altă formulare a principiului I: lucrul necesar pentru a trece un sistem adiabatic dintr-o anumită stare în alta este același, indiferent de modul de efectuare a lucrului.

Formularea principiului I nu menționează căldura, însă o implică și permite o definiție a căldurii pe baza lucrului.

Fie două stări ale unui sistem, U_1 și U_2 și fie două transformări, una adiabatică și una oarecare.

Pentru transformarea adiabatică avem (conservarea energiei pentru sistem):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = w_{ad} \quad (4.4)$$

iar pentru transformarea oarecare avem (conservarea energiei pentru sistem):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = w + q \quad (4.5)$$

unde q este cantitatea de energie neexplicată prin lucru sau energie internă.

Diferența $w_{ad}-w$ este pusă pe seama căldurii absorbite de sistem (conservarea energiei pentru mediu):

$$q = w_{ad} - w \quad (4.6)$$

de unde:

$$q = \Delta U - w \quad (4.7)$$

Concluzionând, variația de energie internă ΔU depinde de energia transferată unui sistem sub formă de căldură q și lucrul efectuat asupra unui sistem w prin:

$$\Delta U = q + w \quad (4.8)$$

Dacă se consideră variații infinitezimale, avem:

$$dU = dq + dw \quad (4.9)$$

Transformarea pe care o suferă sistemul este *cvasistatică* dacă mișcarea sa este atât de lentă comparativ cu procesele care disipează energie și materie în mediu încât peste tot în sistem presiunea și temperatura sunt independente de spațiu (pot fi însă dependente de timp).

Același fapt îl exprimă și afirmația că mediul este în echilibru intern.

Dilatarea

Fie un sistem ca în Figura 4.1, în care avem un cilindru cu piston mobil, fără frecare, de arie A rigid și fără masă. Ne propunem să calculăm lucrul.

Dacă presiunea exterioară este p_{ext} , forța F care apasă asupra pistonului este egală în modul și de semn contrar cu forța $-F$ care acționează din partea pistonului asupra sistemului și egală cu:

$$F = p_{ext} \cdot A \quad (4.10)$$

Lucrul efectuat asupra sistemului este (prin definiția sa):

$$dw = - F \cdot dz \quad (4.11)$$

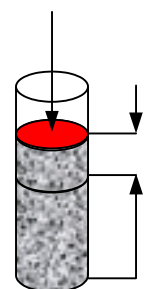


Figura 4.1:
Lucrul mecanic al presiunii exterioare

Tabelul 4.1: Tipurile de lucru care se pot efectua asupra unui sistem

tip de lucru	dw	observații
dilatate	$-p_{ex} \cdot dV$	p_{ex} presiunea exterioară, Pa dV variația de volum, m^3
dilatate la suprafață	$\gamma \cdot d\sigma$	γ tensiunea superficială $d\sigma$ variația suprafeței
alungire	$f \cdot dl$	f tensiunea dl variația de lungime
electric	$\Phi \cdot dq$	Φ potențialul electric dq variația sarcinii
magnetic, optic	...	

În general, lucrul efectuat asupra unui sistem se caracterizează prin aceeași ecuație, chiar dacă deplasarea nu are loc pe o singură coordonată z , caz în care F este forță generalizată și z coordonată generalizată și atunci dw este produsul scalar a 2 vectori (care este un scalar):

$$dw = -\vec{F} \cdot d\vec{z} \quad (4.12)$$

Dilatarea liberă

Dilatarea liberă se face atunci când nu există nici o forță care acționează din exterior, $F = 0$, $p_{\text{ex}} = 0$ și $dw = 0$, deci:

$$w = 0 \quad (4.13)$$

Dilatarea împotriva presiunii constante

În acest caz sistemul trece quasistatic prin fiecare deplasare infinitezimală succesivă dV și lucrul este $dw = -p_{\text{ex}} \cdot dV$ așa încât lucrul total este suma acestor contribuții:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} \cdot dV = -p_{\text{ex}} \cdot \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ex}} \cdot (V_f - V_i) = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V \quad (4.14)$$

Dilatarea reversibilă

Transformarea reversibilă = o transformare care poate fi urmată în sens invers; fenomenul este însoțit de variația infinitezimală a unei variabile.¹⁹

Echilibrul sistemului cu mediul = o variație infinitezimală a condițiilor în direcție opusă duce la schimbări în sens opus ale stării sale.

Luând ca parametru variațional infinitezimal presiunea, rezultă că în fiecare stare $p = p_{\text{ex}}$. Astfel lucrul de expansiune în dilatarea reversibilă este $dw_{\text{e,rev}} = -p_{\text{ex}} \cdot dV = -p \cdot dV$ și:

$$w_{\text{e,rev}} = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} \cdot dV = - \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV \quad (4.15)$$

Dilatarea reversibilă izotermă

Considerând un gaz ideal pentru care este adevărată ecuația de stare $pV = nRT$, ecuația (4.15) devine:

$$w_{\text{e,rev,T}} = - \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} \cdot dV = -nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (4.16)$$

Semnificația acestui lucru este aria subgraficului funcției de dependență $p = p(V)$ din transformarea izotermă. Așa cum se poate observa și în Figura 4.2, ea rezultă din semnificația integralei Riemann pe intervalul considerat.

Ex.4.1. Calculul lucrului de obținere a gazelor. Să se calculeze lucrul efectuat prin reacția a 50g fier cu acid clorhidric:
(a) într-un vas de volum fixat; (b) într-un vas deschis la 25°C;

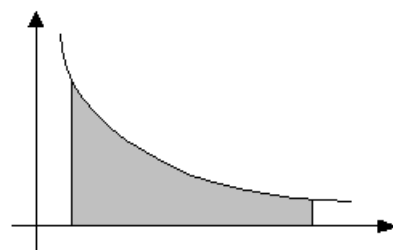
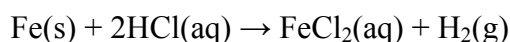


Figura 4.2 : Coordonate (p, \dot{V}) și reprezentarea lucrului mecanic

Rezolvare: se produce gaz (hidrogen);

(a) volumul nu variază și $w = 0$; (b) gazul acționează asupra presiunii atmosferice, deci $w = -p_{\text{ex}}\Delta V$; se poate neglija variația de volum în faza solidă și lichidă, deci $\Delta V = nRT/p_{\text{ex}}$ unde n numărul de moli de hidrogen deci: $w = -p_{\text{ex}} \cdot nRT/p_{\text{ex}} = -nRT$;

Reacția chimică este:



de unde rezultă:

1 mol H_2 ... 1 mol Fe $\Rightarrow n =$ numărul de moli de Fe care reacționează;

$M(\text{Fe}) = 55.85\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \Rightarrow$

$$w = -\frac{50\text{g}}{55.85\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \cdot 8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 298.15\text{K} = -2.2\text{kJ}$$

adică sistemul efectuează un lucru de 2.2 kJ împotriva presiunii atmosferice.

Observație: Pentru acest sistem presiunea externă nu afectează rezultatul final; cu cât presiunea externă este mai scăzută, cu atât volumul ocupat de gaz este mai mare și efectele se compensează.

Ex.4.2. Să se calculeze lucrul de dilatare efectuat prin electroliza a 50g de apă la presiune constantă la 25°C. R: [-3,118kJ].

Căldura și entalpia

Dacă descompunem dw în $dw = dw_e + dw_{\text{exp}}$ unde dw_{exp} lucrul mecanic de expansiune și dw_e un lucru mecanic suplimentar necauzat de expansiune, atunci:

$$dU = dq + dw_e + dw_{\text{exp}} \quad (4.17)$$

Astfel, pentru sistemele ce evoluează la volum constant $dw_{\text{exp}} = 0$; pentru sistemele care nu efectuează nici un fel de lucru (electric, optic, etc) și $dw_e = 0$; în aceste condiții:

$$dU = dq \text{ (la volum constant, fără lucru suplimentar)} \quad (4.18)$$

Pentru o transformare finită: $\Delta U = q$, deci prin măsurarea energiei primite de la un sistem la volum constant sub formă de căldură ($q > 0$) sau obținută de el sub formă de căldură ($q < 0$) în timpul unei transformări de stare, se măsoară de fapt variația energiei sale interne ΔU .

Cel mai folosit dispozitiv pentru măsurarea ΔU este calorimetrul adiabetic. Se poate astfel urmări căldura degajată într-o reacție chimică²⁰ (vezi studiul experimental al căldurii de formare a MgO). Variația de temperatură a calorimetrului ΔT este proporțională cu căldura degajată sau absorbită de reacție, prin relația:

$$q = C \cdot \Delta T \quad (4.19)$$

unde: $C =$ constanta calorimetrului.

Constanta calorimetrului C se poate determina încălzind calorimetrul cu o rezistență un interval de timp t , când:

$$q = V \cdot I \cdot t \quad (4.20)$$

unde: V = potențial electric,

I = intensitate curentului.

Din (4.19) și (4.20), rezultă:

$$C = q/\Delta T = V \cdot I \cdot t / \Delta T \quad (4.21)$$

Capacitatea calorimetrului reprezintă căldura necesară pentru a încălzi întregul corp cu 1° , fiind o valoare medie ce rezultă din considerente experimentale.

La variații infinitezimale, $C = dq/dT$, iar $\langle C \rangle_{SI} = J/K$; C este o mărime extensivă. Împărțind cu masa, obținem o mărime intensivă, numită capacitate calorică specifică:

$$C_s = C/m, \langle C_s \rangle_{SI} = J/K \cdot kg \quad (4.22)$$

Capacitatea calorică

Pornind de la:

$$dU = dq + qw \quad (4.23)$$

și ținând seama că $dq = C(T)dT = C(T)dT$, $dw = -F \cdot dz = -p \cdot S \cdot dz = -p \cdot dV \Rightarrow$

$$dU = C \cdot dT - \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow U - U_0 = \int_{T_i}^{T_f} C(T)dT - nR \cdot \int_{V_i}^{V_f} \frac{T}{V} dV \quad (4.24)$$

În cazul cel mai simplu C este independentă de temperatură, însă în general C variază cu temperatura. Deoarece într-o transformare oarecare temperatura variază odată cu variația volumului avem $T = T(V)$ și integrala nu poate fi calculată decât dacă se cunoaște dependența $T = T(V)$. O altă variantă este măsurarea tuturor variațiilor finite în cât mai multe puncte (N), și însumarea tuturor acestor variații. Toate variațiile posibile pentru T și V generează o suprafață $U = U(T, V)$ (Figura 4.3).

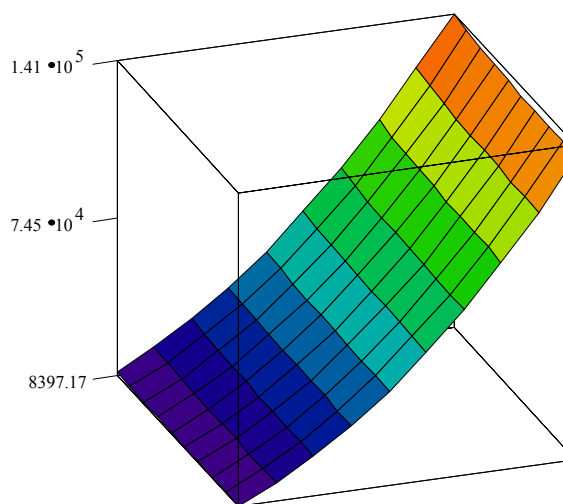


Figura 4.3: Suprafața de energie internă în conformitate cu principiul I, $C(T) = 6.5 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$, $nR = 8.314$, $U_0 = 10^4$, $T \in [100, 325]$, $V \in [0.1, 1]$

$$U = U_0 + \sum_{i=0}^{N-1} C(T_i) \cdot (T_{i+1} - T_i) - nR \cdot \sum_{i=0}^{N-1} \frac{T_{i+1}}{V_{i+1}} (V_{i+1} - V_i) \quad (4.25)$$

Intersectând această suprafață cu plane paralele cu axa temperaturii, obținem curbele de dependență $U = U(T)$ la volum constant (Figura 4.4).

Se introduce *capacitatea calorică la volum constant* ca fiind:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=\text{const}} \quad (4.26)$$

Aceasta reprezintă panta curbei obținută prin secțiunea suprafeței cu planul $V = \text{const}$.

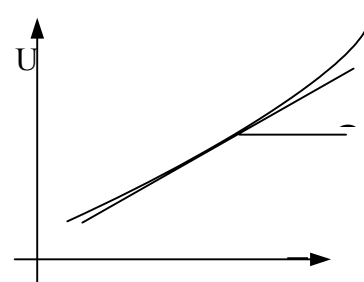


Figura 4.4: Semnificația lui C_V în diagrama $U = U(T)$, $V = \text{const}$.

Se definește *capacitatea calorică molară la volum constant*,

$$C_{V,m} = C_V/n \quad (4.27)$$

și *capacitatea calorică specifică la volum constant*,

$$C_{V,s} = C_V/m \quad (4.28)$$

Avem deci:

$$dU = C_V(T) \cdot dT, \text{ la } V = \text{const}. \quad (4.29)$$

Dacă capacitatea calorică este independentă de temperatură pe intervalul studiat,

$$\Delta U = C_V \cdot \Delta T \quad (4.30)$$

și deci:

$$q_v = \Delta U = C_V \cdot \Delta T \quad (4.31)$$

unde q_v este căldura absorbită la volum constant.

Entalpia

De obicei perechea de variabile de stare independente: temperatura și presiunea reprezintă condițiile firești de desfășurare ale reacțiilor chimice și proceselor fizico-chimice. Multe procese au loc în condiții de presiune atmosferică și temperatură ambiantă.

Astfel, adaptând principiul I al termodinamicii la condițiile menționate mai sus, a luat naștere o nouă *funcție de stare numită entalpie*, care se notează cu H și care însumează energia internă cu lucrul mecanic necesar pentru ocuparea de către sistem a volumului său propriu V la presiunea de lucru p (Figura 4.5).

$$H = U + pV \quad (4.32)$$

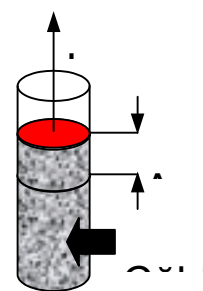


Figura 4.5: Transformarea căldurii în lucru

O variație de entalpie²¹ este egală cu căldura absorbită la temperatură constantă de către sistem atâta timp cât sistemul nu efectuează și lucru suplimentar:

$$dH = dq = dU \text{ (la presiune constantă, fără lucru suplimentar)} \quad (4.33)$$

Pentru o transformare finită:

$$\Delta H = q_{v,p} \quad (4.34)$$

Ex.4.3. Relația între ΔH și ΔU . Variația energiei interne la transformarea a 1 mol CaCO_3 din forma *calcit* în forma *aragonit* este de 0.21kJ. Să se calculeze diferența dintre variația de entalpie și de energie internă la presiunea de 1 bar, dacă densitățile solidelor sunt 2.71 și 2.93g·cm⁻³. Se dau: $M_{\text{Ca}} = 40$; $M_{\text{C}} = 12$; $M_{\text{O}} = 16$.

Metoda: se utilizează relația de calcul între entalpie și energia internă (4.32). Diferența între cele două mărimi poate fi exprimată prin presiune și diferența între volumele lor molare, care se calculează din masele molare și densități $V_m = \rho \cdot M$

Rezolvare: variația de entalpie este:

$$\Delta H = H(\text{aragonit}) - H(\text{calcit}) = (U(a) + pV(a)) - (U(c) + pV(c)) = \Delta U + p(V(a) - V(c)) = \Delta U + p\Delta V.$$

Deci,

$$\Delta H = \Delta U + pM\Delta\rho \Rightarrow \Delta H - \Delta U = pM\Delta\rho = -0.3 \text{ J}; \Delta U = 210 \text{ J} \Rightarrow \Delta H = 209.7 \text{ J}.$$

Observație: După cum se vede, diferența $\Delta H - \Delta U$ este neglijabilă în raport cu ΔU , sub 0.1%, ceea ce este în general adevărat pentru fazele condensate, cu excepția presiunilor mari, când termenul pV nu mai e neglijabil.

Ex.4.4. Să se calculeze diferența dintre ΔH și ΔU la transformarea a 1 mol de staniu cenușiu (cu densitatea 5.75gcm⁻³) în staniu alb (cu densitatea 7.31gcm⁻³) la presiunea de 10 bar. La 298K, $\Delta H = 2.1 \text{ kJ}$. R: [$\Delta H - \Delta U = -4.4\text{kJ}$].

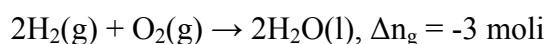
Pentru gazele ideale, se poate scrie:

$$H = U + pV = U + nRT \quad (4.35)$$

astfel încât într-o reacție chimică care implică gaze,

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g \quad (4.36)$$

În reacția:



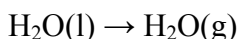
așa încât la 298K, $\Delta H - \Delta U = -7.5\text{kJ}$.

Ex.4.5. Calcularea variației de entalpie. Se încălzește apa la fierbere, la presiunea de 1 atm. La trecerea unui curent electric de 0.5A, de la o sursă de 12V, timp de 300s printr-o rezistență în contact termic cu apa, s-au evaporat 0.798g apă. Să se calculeze variația de energie internă molară și entalpie molară la punctul de fierbere (375.15K).

Metoda: Întrucât vaporizarea are loc la presiune constantă variația de entalpie este egală cu căldura primită de la rezistență. Se presupune apoi că vaporii se comportă ca un gaz ideal.

Rezolvare: $\Delta H = q_{v,p} = VIt = 0.5 \cdot 12 \cdot 300 = 1.8 \text{ kJ} \Rightarrow \Delta H_m = \Delta H \cdot m/M = 41 \text{ kJmol}^{-1}$;

În procesul:



variația numărului de moli de gaz este $\Delta n_g = +1 \text{ mol} \Rightarrow \Delta U_m = \Delta H_m - RT = 38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Semnul „+” ne indică o creștere de energie internă sau de entalpie. Variația ΔU este mai mică decât ΔH , parte din energia internă a fost cedată mediului ca lucru de dilatare la formarea vaporilor.

Variația entalpiei cu temperatura

Reamintindu-ne relația (4.32), rezultă că entalpia unei substanțe crește la creșterea temperaturii (Figura 4.6).

Se definește *capacitatea calorică la presiune constantă* C_p prin:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=\text{const}} \quad (4.37)$$

În mod analog cu celelalte mărimi molare se definește *capacitatea calorică molară la presiune constantă* $C_{p,m}$:

$$C_{p,m} = C_p / n \quad (4.38)$$

Pentru variații infinitesimale de temperatură, (4.37) devine $dH = C_p dT$, iar pentru intervale de temperatură ΔT pe care C_p este constant, avem:

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (4.39)$$

Pentru variații mai mari de temperatură, dependența C_p și $C_{p,m}$ de temperatură se aproximează printr-o ecuație de forma:

$$C_{p,m} = a + bT + c/T^2 \quad (4.40)$$

Reprezentând grafic pentru 1 mol de CO_2 capacitatea calorică molară la presiune constantă și entalpia în funcție de temperatură, pe baza ecuațiilor (4.37-4.40) obținem datele prezentate în Figura 4.7).

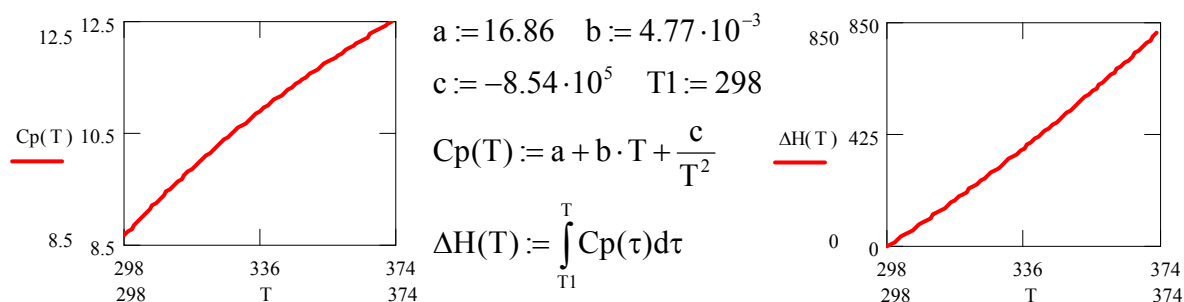


Figura 4.7: Dependența de temperatură a C_p și ΔH în intervalul [298K,373K] pentru 1 mol CO_2

Tabelul 4.2: Valorile lui a, b și c din (4.40) la câteva substanțe:

	a	b	c		a	b	c
C (s, grafit)	16.86	$4.77 \cdot 10^{-3}$	$-8.54 \cdot 10^{-5}$	H ₂ O (l)	75.29	0	0
CO ₂ (g)	44.22	$8.79 \cdot 10^{-3}$	$-8.62 \cdot 10^{-5}$	N ₂ (g)	28.58	$3.77 \cdot 10^{-3}$	$-0.5 \cdot 10^{-5}$

Ex.4.6. Care este variația de entalpie molară a N₂ la încălzirea de la 25°C la 100°C? Se vor folosi datele din tabelul 4.2. R: [2.20kJmol⁻¹].

Ex.4.7. La temperaturi foarte scăzute, capacitatea calorică a unui solid este proporțională cu T³ deci se poate scrie C_V = aT³. Care este variația de entalpie a unei astfel de substanțe când este încălzită de la 0 la o temperatură T?

Rezolvare:

$$\Delta H(T) = \int_0^T H(t)dt = \int_0^T (U(t) + pV)dt = \int_0^T C_V(t)dt + \int_0^T 0 \cdot Vdt = \int_0^T aT^3 dt = a \frac{T^4}{4}$$

Relația între capacitățile calorice ale gazului ideal; ecuația Robert-Mayer

Sistemele care sunt încălzite la presiune constantă, în majoritatea cazurilor, efectuează lucru mecanic asupra mediului așa încât o parte din energia primită sub formă de căldură se întoarce în mediu. Se poate spune deci că în majoritatea cazurilor *capacitatea calorică la presiune constantă a unui sistem este mai mare decât capacitatea sa calorică la volum constant.*

Exprimând pentru un gaz ideal variația de energie internă U și de entalpie H între două stări 1 și 2 considerând două posibilități de transformare, una la presiune constantă și una la volum constant:

$$\text{(def.H,4.32) } dH - dU = d(pV);$$

$$\text{(p=const.,4.37) } dH = C_p dT; \Delta H = C_p \Delta T; \Delta H - \Delta U = \Delta(pV) = p\Delta V = nR\Delta T;$$

$$\text{(V=const.,4.26) } dU = C_V dT; \Delta U = C_V \Delta T; \Delta H - \Delta U = \Delta(pV) = V\Delta p = nR\Delta T;$$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = C_p \Delta T - C_V \Delta T = nR\Delta T \Rightarrow$$

$$C_p - C_V = nR \Leftrightarrow C_{p,m} - C_{V,m} = R, \text{ pentru un gaz ideal} \quad (4.41)$$

Constanta universală a gazelor perfecte R reprezintă surplusul de căldură necesar pentru dilatarea unui mol de gaz perfect la încălzirea izobară cu 1⁰C față de încălzirea izocoră tot cu 1⁰C ultima având loc fără dilatare.

Termochimia

Studiul căldurii produse sau necesare în reacțiile chimice se numește *termochimie*. Termochimia este o ramură a termodinamicii. Un vas de reacție împreună cu conținutul său formează un sistem. Reacțiile chimice produc variația energiei între sistem și mediu.

Se poate folosi calorimetria pentru a măsura căldura produsă sau absorbită de o reacție chimică. Dacă reacția chimică are loc la volum constant atunci căldura măsurată de calorimetru corespunde variației energiei interne. Dacă reacția chimică are loc la presiune constantă atunci căldura măsurată de calorimetru corespunde variației entalpiei. Invers, dacă se cunoaște ΔH sau ΔU pentru o reacție, se poate prevedea căldura de reacție care s-ar putea produce.

Degajarea de căldură reprezintă o scădere a entalpiei unui sistem. Astfel, procesul exoterm este procesul pentru care $\Delta H < 0$ și invers, procesul endoterm este procesul pentru care $\Delta H > 0$.

Se definește *variația de entalpie standard* ΔH^0 ca fiind variația de entalpie înregistrată la presiunea standard de 1 bar. Starea standard a unei substanțe la o anumită temperatură este forma sa pură la presiunea de 1 bar.

Entalpii ale transformărilor fizice

Variația de entalpie standard care însoțește transformarea unei stări fizice se numește *entalpie standard de transformare* și se notează în general prin $\Delta_{tr}H$.

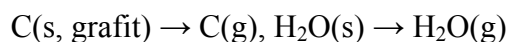
Două astfel de exemple sunt entalpia standard de vaporizare $\Delta_{vap}H^0$ și entalpia standard de topire $\Delta_{top}H^0$.

Tabelul 4.3: Valori pentru $\Delta_{vap}H^0$ și $\Delta_{top}H^0$ la temperatura de tranziție:

	T_{top}	$\Delta_{top}H^0$	T_{vap}	$\Delta_{vap}H^0$
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
C ₆ H ₆	278.61	10.59	353.2	30.8
H ₂ O	273.15	6.008	373.15	40.656 44.016 la 298K
He	3.5	0.021	4.22	0.084

Se observă că precizarea temperaturii este recomandată pentru cazurile în care transformarea nu are loc la temperatura de tranziție.

Un alt exemplu este *entalpia standard de sublimare* $\Delta_{sub}H^0$ care este entalpia standard pentru trecerea directă a unui solid în stare de vapori, ca de exemplu:



Întrucât entalpia este o funcție de stare, o variație de entalpie este independentă de drumul urmat între cele două stări, așa încât:

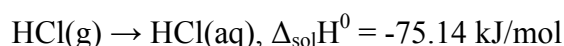
$$\Delta_{sub}H = \Delta_{top}H + \Delta_{vap}H \quad (4.42)$$

O altă consecință este:

$$\Delta_{tr(A \rightarrow B)}H = -\Delta_{tr(B \rightarrow A)}H \quad (4.43)$$

Entalpia de dizolvare (solvatare) $\Delta_{sol}H$ este variația de entalpie la dizolvarea într-o anumită cantitate de solvent. Entalpia limită standard de dizolvare $\Delta_{sol}H^0$ este variația de entalpie

la dizolvarea într-o cantitate infinită de solvent, astfel încât interacțiunile dintre ionii sau moleculele dizolvate sunt practic neglijabile. Pentru HCl, la 298K,



Tabelul 4.4: Entalpii limită de dizolvare $\Delta_{\text{sol}}H^0$ la 298K

Solvat	NaF(s)	KF(s)	NH ₄ NO ₃ (s)	NaCl(s)	KCl(s)	(NH ₄) ₂ SO ₄ (s)
$\Delta_{\text{sol}}H^0$ [kJmol ⁻¹]	1.90	-17.74	25.9	3.89	17.22	-95.28

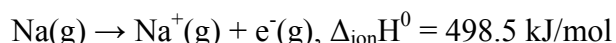
Este acum necesară o clasificare a tipurilor de entalpii. Ea este redată în Tabelul 4.5:

Tabelul 4.5: Clasificarea diferitelor tipuri de entalpii de transformare în termochimie

Tranziție	Proces	Simbol
Tranziție (general)	Faza $\alpha \rightarrow$ faza β	$\Delta_{\text{tr}}H$
Topire	solid \rightarrow lichid	$\Delta_{\text{top}}H$
Vaporizare ²²	lichid \rightarrow gaz	$\Delta_{\text{vap}}H$
Sublimare	solid \rightarrow gaz	$\Delta_{\text{sub}}H$
Amestecare Fluide	pur, ... \rightarrow amestec	$\Delta_{\text{am}}H$
Dizolvare ²³	solut, solvent \rightarrow soluție	$\Delta_{\text{sol}}H$
Hidratare	$X^{\pm}(s,g) \rightarrow X(aq)$	$\Delta_{\text{hid}}H$
Atomizare	Specie(s,l,g) \rightarrow Atomi (g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ionizare	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Acceptare de electron	$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{\text{e}}H$
Reacție	Reactanți \rightarrow Produși	$\Delta_{\text{r}}H$
Combustie	Compus(s,l,g) + O ₂ (g) \rightarrow CO ₂ (g) + H ₂ O(l,g)	$\Delta_{\text{c}}H$
Formare	Elemente \rightarrow Compus	$\Delta_{\text{f}}H$
Activare	Reactanți \rightarrow Complex Activat	$\Delta_{\neq}H$

Entalpii de ionizare

Entalpia de ionizare $\Delta_{\text{ion}}H$ este variația entalpiei molare pentru îndepărtarea unui electron dintr-o specie în fază gazoasă, de exemplu:



Deoarece dintr-un mol de reactanți gazoși rezultă doi moli de produși gazoși, $\Delta_{\text{ng}} = 1$ mol, energia internă molară de ionizare E_i (*energia de ionizare*) diferă de entalpia de ionizare prin termenul RT:

$$\Delta_{\text{ion}}H = E_i + RT \quad (4.44)$$

În calcule aproximative se poate neglija termenul RT, deoarece la temperatura camerei energiile de ionizare tipice E_i sunt de peste 100 de ori mai mari decât RT.

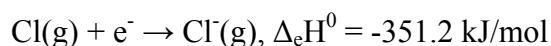
Și un cation mai poate fi ionizat, caz în care se obține a doua energie de ionizare E_{i2} . Aceasta este totdeauna mai mare decât E_i deoarece este nevoie de mai multă energie pentru a îndepărta un electron dintr-o specie încărcată pozitiv decât din specia neutră (Tabelul 4.6).

Energiile de ionizare și entalpiile de ionizare se obțin din măsurători spectroscopice.

Tabelul 4.6: Prima și a doua energie de ionizare standard E_i , E_{i2} (kJ/mol) la câteva gaze

gaz	E_i	E_{i2}
H	1312	-
He	2372	5251
Mg	738	1451
Na	496	4563

Entalpia de acceptare a unui electron $\Delta_e H$ este variația de entalpie care însoțește fixarea unui electron de un atom, ion sau moleculă în fază gazoasă, ca în exemplul:



Variația cu semn schimbat a energiei interne corespunzătoare se numește *afinitate pentru electron* (Tabelul 4.7):

$$\Delta_e H^0 = -E_{ac} - RT \quad (4.45)$$

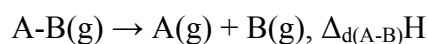
Tabelul 4.7: Afinități standard pentru electron E_{ac} (kJ/mol)

Cl	F	H	O	O^-
349	328	73	141	-884

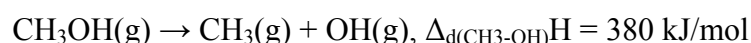
Se observă că fixarea primului electron la oxigen este exotermă iar fixarea celui de-al doilea electron este puternic endotermă.

Entalpii de legătură

Entalpia de disociere a unei legături $\Delta_{d(A-B)} H$ (Tabelul 4.8) este entalpia de reacție molară pentru ruperea legăturii:



unde A și B pot fi și grupe de atomi:

**Tabelul 4.8: Valori ale entalpiei standard de disociere a legăturii $\Delta_{d(A-B)} H$ (kJ/mol) la 298K**

H-CH ₃	H-Cl	H-H	H-OH	H-O	H ₃ C-CH ₃
435	431	436	492	428	368

Tabelul 4.9: Entalpii de legătură medii în compuși organici; valori după ordinul de legătură

	H	C	N	O
H	436	412	388	463
C	412	348 (leg. simplă) 612 (leg. dublă) 838 (leg. triplă)	305 (leg. simplă) 613 (leg. dublă)	360 (leg. simplă)
N	388	305 (leg. simplă) 613 (leg. dublă)	163 (leg. simplă) 409 (leg. dublă) 944 (leg. triplă)	157 (leg. simplă)
O	463	360	157 (leg. simplă)	146 (leg. simplă) 497 (leg. dublă)

Valorile lipsă se pot completa din tabele.

O observație foarte importantă este că entalpia de disociere a unei legături depinde de *structura restului moleculei*. *Entalpia de legătură medie* se obține mediată pentru o serie de compuși analogi (Tabelul 4.9).

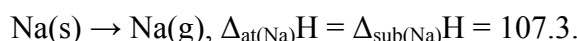
Entalpia de atomizare $\Delta_{at}H$ este entalpia de reacție molară pentru separarea tuturor atomilor dintr-o substanță.

Ea este suma tuturor entalpiilor de disociere:

$$\Delta_{at}H (\text{Subst}) = \Sigma \Delta_{d(\text{Subst})}H \quad (4.46)$$

Pentru apă: $\Delta_{d(\text{H-OH})}H + \Delta_{d(\text{O-H})}H = \Delta_{at(\text{H-O-H})}H$.

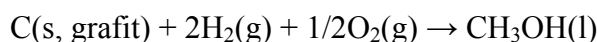
De asemenea, pentru un element solid care se evaporă într-un gaz monoatomic, ea este egală cu entalpia de sublimare, ca în procesul:



Alte valori: $\Delta_{at(\text{K})}H = \Delta_{sub(\text{K})}H = 89.2$; $\Delta_{at(\text{Cu})}H = \Delta_{sub(\text{Cu})}H = 338.3$;

$$\Delta_{at(\text{C, grafit})}H = \Delta_{sub(\text{C})}H = 716.7.$$

Ex.4.8. Să se folosească datele de entalpii de legătură medii și entalpii de atomizare pentru calcularea variației de entalpie standard ce însoțește reacția:



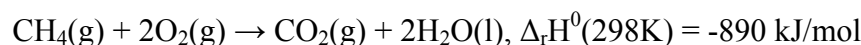
Rezolvare: $\text{C(s, grafit)} + 2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C(g)} + 4\text{H(g)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)}$ și de aici:

$$\Delta H^0 = 1 \cdot \Delta_{sub(\text{C,s})}H^0 + 2 \cdot \Delta_{d(\text{H-H})}H^0 + 1/2 \Delta_{d(\text{O=O})}H^0 - (3 \cdot B_{\text{C-H}} + 1 \cdot B_{\text{C-O}} + 1 \cdot B_{\text{O-H}}) = -261 \text{ kJ/mol}.$$

Valoarea rezultată din experiment este -239 kJ/mol.

Entalpii de reacție

În sens mai larg, *entalpia de reacție* (sau *căldura de reacție*) $\Delta_r H^0$ este variația de entalpie la transformarea reactanților aflați în stările lor standard (presiune) în produși, în stările lor standard corespunzătoare. De exemplu:



Prin precizarea entalpiei de reacție, ecuația chimică devine *ecuație termochimică*. O astfel de ecuație suportă introducerea *entalpiilor molare de reacție*. Fie o reacție:



care în forma generală este:

$$0 = \Sigma_J \nu_J \cdot J \quad (4.47)$$

unde: J = substanțe;

ν_J = coeficienți stoechiometrici.

Convențional, în definiția din (4.47), se consideră produșii cu coeficienți pozitivi și reactanții cu coeficienți negativi. Pentru o astfel de ecuație, $\Delta_r H^0$ se calculează cu:

$$\Delta_r H^0 = \Sigma_J \nu_J \cdot H^0(J) \quad (4.48)$$

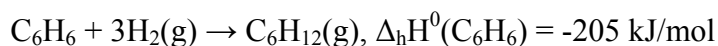
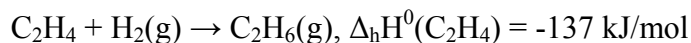
unde: $H^0(J)$ = entalpia molară standard a speciei J.

Entalpia standard de combustie $\Delta_c H^0$ este entalpia de reacție standard pentru oxidarea completă a unui compus organic la CO_2 și H_2O (dacă conține C,H,O) și N_2 (dacă conține și N) (Tabelul 4.10).

Tabelul 4.10: Entalpii standard de formare și combustie a unor compuși organici la 298K

substanță organică	formulă moleculară	stare fizică	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]	$\Delta_c H^0$ [kJ/mol]
benzen	C_6H_6	lichid	49.0	-3268
etan	C_2H_6	gaz	-84.7	-1560
glucoză	$C_6H_{12}O_6$	solid	-1274.0	-2808
metan	CH_4	gaz	-74.8	-890
metanol	CH_4O	lichid	-238.7	-726

Entalpia standard de hidrogenare $\Delta_h H^0$ este entalpia de reacție standard pentru hidrogenarea unui compus organic nesaturat (la care i se atribuie coeficientul -1 în ecuația de tipul (4.47). Fie hidrogenarea etenei și a benzenului:



Deși C_6H_6 conține 3 legături duble de tipul celei din etenă, entalpia lui de hidrogenare nu este de trei ori mai mare, este cu 206 kJ/mol mai mare decât valoarea așteptată -411 kJ/mol. Aceasta se datorează stabilizării termochimice a benzenului, el fiind mai apropiat energetic de forma total hidrogenată. Aceasta se explică prin conjugarea electronică a legăturilor simple cu cele duble.

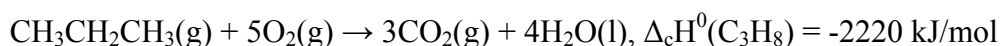
Legea Hess

O consecință a faptului că entalpia este o funcție de stare este și legea Hess: *entalpia unei reacții globale este suma entalpiilor standard ale reacțiilor individuale în care aceasta poate fi descompusă*. Fundamentarea termodinamică a acestei afirmații este independența de drum a valorii $\Delta_r H^0$.

Ex.4.9. Folosirea legii lui Hess. Entalpia de reacție standard pentru hidrogenarea propenei:



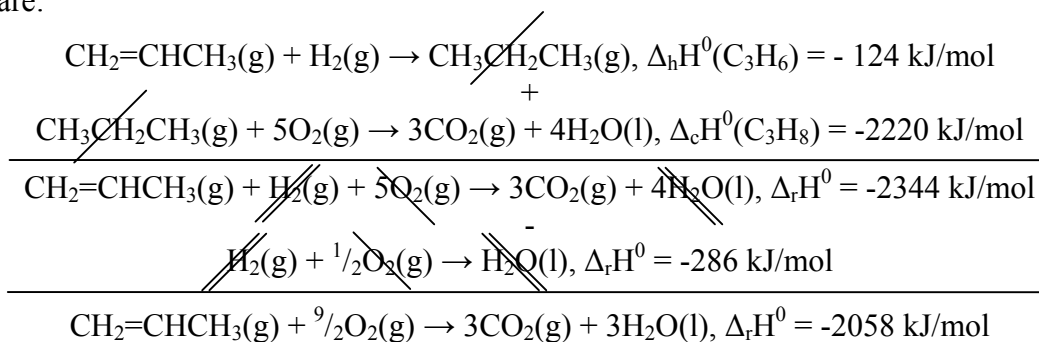
Entalpia de reacție standard pentru combustia propanului:



Să se calculeze entalpia de reacție standard pentru combustia propenei.

Metoda: Se adună și se scad reacțiile date, precum și alte reacții dacă este nevoie, pentru a se obține reacția cerută. Se adună și se scad apoi, în același mod, entalpiile reacțiilor respective.

Rezolvare:



Observație: Același mod de lucru se aplică și la laborator la reacția $\text{Mg} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}$ și hidratarea CuSO_4 .

Ex.4.10. Să se calculeze entalpia de hidrogenare a benzenului din entalpia sa de combustie și din entalpia de combustie a ciclohexanului. R: [-205 kJ/mol].

Entalpii de formare

Entalpia standard de formare $\Delta_f\text{H}^0$ este entalpia de reacție standard pentru formarea compusului din elementele sale, luate în stările lor de referință.

Starea de referință a unui element este starea sa cea mai stabilă la temperatura dată și presiunea de 1 bar.

Exemple, la 298K:

- starea de referință a azotului este un gaz cu moleculele de N_2 ;
- pentru mercur este mercurul lichid;
- pentru carbon este grafitul;
- pentru staniu metalic este forma albă a staniului metalic;
- * există o excepție de la regulă: pentru fosfor se ia fosforul alb, deși nu e forma cea mai stabilă, dar e forma cel mai ușor reproductibilă a elementului. Se folosesc entalpii molare și sunt referite pe mol de produs obținut (Tabelul 4.11).

Tabelul 4.11: Entalpii de formare $\Delta_f\text{H}^0$ [kJ/mol] pentru câțiva compuși anorganici

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{NaCl}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{KCl}(\text{s})$
-285.8	-46.1	33.2	-411.2	-187.8	50.6	9.2	-436.8

Ciclul Born – Haber

Un ciclu Born – Haber (Figura 4.8) este realizat prin exprimarea entalpiilor de formare pe un drum închis adică având starea finală identică cu starea inițială considerată. Deoarece entalpia e funcție de stare,

$$\oint_{\gamma} dH = \oint_{\gamma} H'(\gamma) d\gamma = 0, \forall \gamma \text{ drum (închis)} \quad (4.49)$$

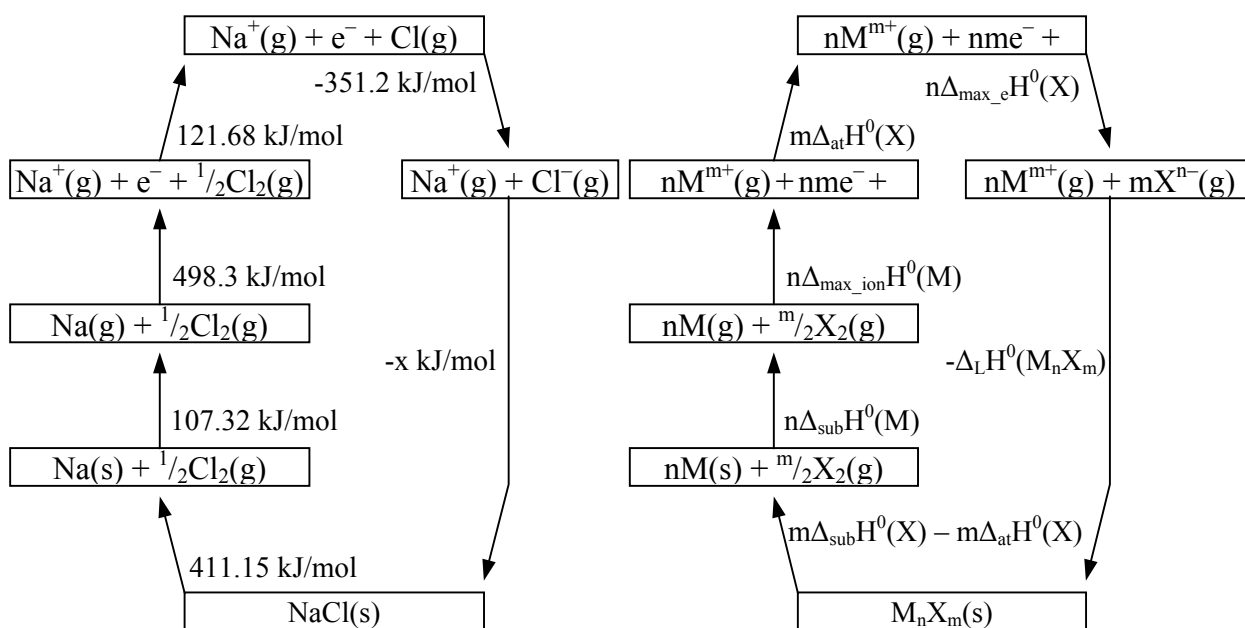


Figura 4.8: Reprezentarea unui ciclu Born-Haber (a) pentru NaCl, (b) pentru o sare M_nX_m

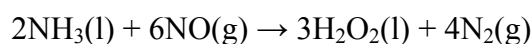
Ciclul Born – Haber²⁴ se poate folosi pentru determinarea unei entalpii necunoscute, așa cum este exemplificat pentru entalpia de rețea pentru clorura de sodiu (Figura 4.8):

$$\Delta_L H^0(\text{NaCl}) = \dots = 787.2 \text{ kJ/mol.}$$

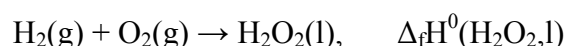
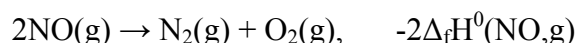
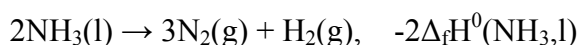
O consecință a legii lui Hess și a faptului că entalpia este funcție de stare (4.49), este și *legea Lavoisier-Laplace*: efectul termic al unui proces fizico-chimic desfășurat în sens direct este egal și de semn contrar cu cel produs în procesul invers.

Ex.4.11. Să se calculeze entalpia de rețea a bromurii de calciu. R: [2148 kJ/mol].

Cu ajutorul ciclului Born – Haber se poate exprima entalpia de reacție prin entalpii de formare (Figura 4.9). Fie reacția:



Entalpia de reacție se calculează ca sumă a:



de unde $\Delta_r H^0 = -956.5 \text{ kJ/mol}$.

$$\Delta_r H^0 = -2\Delta_f H^0(\text{NH}_3) - 2\Delta_f H^0(\text{NO}) + \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_2) + 4\Delta_f H^0(\text{N}_2) \text{ și } \Delta_f H^0(\text{N}_2) = 0.$$

Ex.4.12. Să se exprime entalpia de reacție standard pentru:

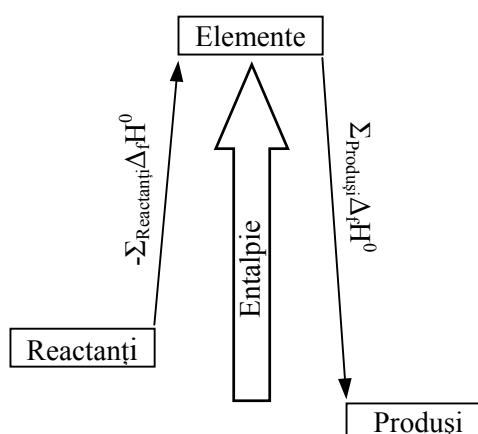
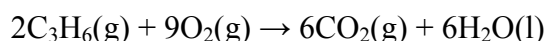


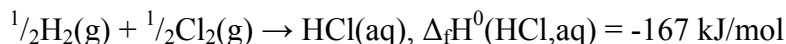
Figura 4.9: Schematizarea exprimării entalpii de reacție din entalpii de formare



prin entalpii de formare. R: $[\Delta_f H^0 = 6\Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 6\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^0(\text{C}_3\text{H}_6) - 9\Delta_f H^0(\text{O}_2)]$.

Entalpii de formare în soluție

Entalpia de formare a unei substanțe în soluție poate fi exprimată ca în exemplele:



Se poate construi ciclul Born – Haber corespunzător, așa cum este redat în figura următoare. Se poate obține din acest ciclu variația de entalpie la hidratare,

$$\Delta_{\text{hid}} H^0(\text{NaCl}) = \Delta_{\text{hid}} H^0(\text{Na}^+) + \Delta_{\text{hid}} H^0(\text{Cl}^-),$$

deoarece în soluție NaCl este complet disociat.

Efectuând sumele, rezultă pentru entalpia de hidratare: $\Delta_{\text{hid}} H^0(\text{NaCl}) = -783.4 \text{ kJ/mol}$.

Tabelul 4.12: Valori ale entalpiei molare standard de hidratare la diluție ∞ , $\Delta_{\text{hid}} H^0$ (kJ/mol) la 298K

	Li^+	Na^+	K^+
F^-	-1026	-911	-828
Cl^-	-884	-783	-685
Br^-	-856	-742	-658

Entalpia de formare a ionilor individuali în soluție poate fi obținută din suma entalpiilor de formare ale ionilor unui compus complet ionizat în soluție (*electrolit tare*), așa cum a fost reprezentat și pe schema alăturată.

Prin convenție,

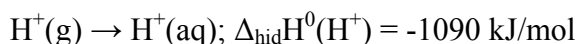


Entalpiile limită de formare ale ionilor în soluții apoase sunt prezentate în Tabelul 4.13:

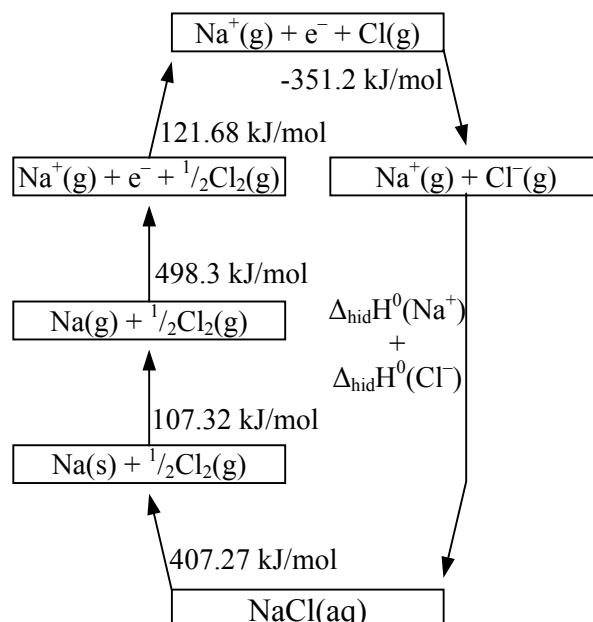
Tabelul 4.13: Entalpii limită de formare a ionilor în soluții apoase, $\Delta_f H^0$ (kJ/mol), la 298K

Cationi	H^+	Na^+	Cu^{2+}	Al^{3+}
	0	-240.1	64.8	-531
Anioni	HO^-	Cl^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
	-230	-167.2	-909.3	-1277.3

Există date spectroscopice care dovedesc că:



Rezultă că procesul: $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$ va avea $\Delta_f H^0(\text{H}^+, \text{g}) = 1090 \text{ kJ/mol}$.



Datele din Tabelul 4.14 arată că ionii mai mici, mai puternic încărcăți au entalpiile de hidratare exoterme cele mai mari (cele mai negative). Astfel de ioni atrag puternic solventul.

Tabelul 4.14: Entalpii de hidratare a câtorva ioni, $\Delta_{\text{hid}}H^0$ (kJ/mol), la 298K

Li ⁺	-520	F ⁻	-506
Na ⁺	-405	Cl ⁻	-364
K ⁺	-321	Br ⁻	-337

5. O privire matematică asupra Principiului I al termodinamicii

Funcții de stare și diferențiale exacte

Proprietățile unei probe independente de modul în care se obține proba se numesc *funcții de stare*. Ele pot fi privite ca fiind funcție de alți parametri fundamentali, ca presiunea, temperatura și volumul, care descriu starea curentă a sistemului. Energia internă, entalpia și capacitatea calorică sunt funcții de stare.

Proprietățile legate de prepararea stării se numesc *funcții de drum*. Lucrul efectuat pentru prepararea unei stări, energia transferată sub formă de căldură sunt funcții de drum (Figura 5.1).

Fie două stări ① și ② ale unui sistem și două procese care variază pe două căi (drumuri) între cele două stări: unul oarecare (calea 1) și unul adiabatic (calea 2) (Figura 5.2).^{25,26} Energiile interne atinse de sistem pe cele două căi sunt aceleași $U_{①}$ respectiv $U_{②}$.

Lucrul și căldura sunt funcții de proces. Exprimând acum matematic această afirmație, avem:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1, \quad dU \text{ diferențială exactă} \quad (5.1)$$

$$\Delta H = \int_1^2 dH = H_2 - H_1, \quad dH \text{ diferențială exactă} \quad (5.2)$$

Prin *diferențială exactă* înțelegem o mărime infinitezimală care prin integrare conduce la un rezultat independent de drumul dintre starea inițială și finală. Astfel:

$$q = \int_{\gamma[1,2]} dq, \quad dq \text{ diferențială inexactă} \quad (5.3)$$

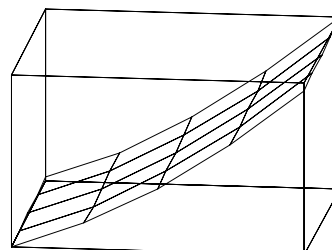


Figura 5.1: Suprafața de energie internă la transformările unui sistem

$$U = U(V, T)$$

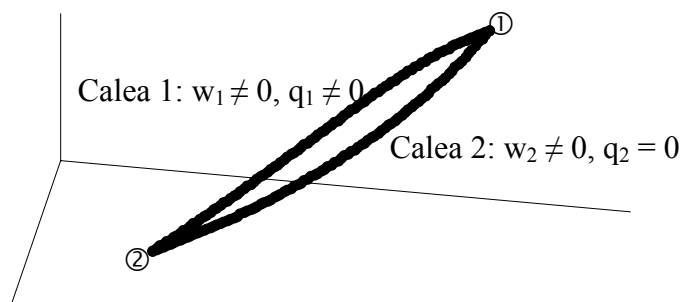


Figura 5.2: Două transformări ale unui sistem
Calea1 – oarecare, Calea2 – adiabatică

$$w = \int_{\gamma[1,2]} dw, dw \text{ diferențială inexactă} \quad (5.4)$$

Prin *diferențială inexactă* înțelegem o mărime infinitezimală care prin integrare conduce la un rezultat care depinde de drumul dintre starea inițială și finală.

Ex.5.1. Fie un gaz ideal într-un cilindru cu piston. Fie starea inițială $[T, V_1]$ și starea finală $[T, V_2]$. Transformarea de stare se poate realiza pe mai multe căi, dintre care 2 sunt mai simple:

- calea 1: dilatare ireversibilă împotriva presiunii externe 0;
- calea 2: dilatare reversibilă izotermă;

Să se calculeze w, q și ΔU pentru fiecare proces (energia internă este independentă de volum pentru un gaz ideal).

Rezolvare: deoarece este gaz ideal, $\Delta U = 0$ ($T = \text{const.}$);

Pentru orice transformare $\Delta U = q + w \Rightarrow q = -w$.

Pentru prima cale, $p_{\text{ex}} = 0 \Rightarrow dw = d(pV) = d(0) = 0 \Rightarrow w = 0, q = 0, \Delta U = 0$;

Pentru calea 2, utilizând (4.16):

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \cdot dV = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{și} \quad q = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \cdot dV = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ex.5.2. Să se calculeze valorile lui q, w , și ΔU pentru o dilatare izotermă ireversibilă a unui gaz ideal împotriva unei presiuni externe constante, diferite de zero. R: [$q = p_{\text{ex}}\Delta V$; $w = -p_{\text{ex}}\Delta V$, $\Delta U = 0$]

Variații de energie internă vs diferențiale totale exacte

$U = U(p, V, T)$ dar există o ecuație de stare care leagă cele trei variabile, astfel încât pot fi alese oricare două variabile independente. Fie acestea V și T :

$$U = U(V, T) \quad (5.5)$$

Dacă volumul variază infinitezimal de la V la $V+dV$ când $T = \text{const.}$, atunci U variază la U' :

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.6)$$

Dacă acum temperatura variază infinitezimal de la T la $T+dT$ când $V = \text{const.}$, atunci U variază la U' care este dat de expresia (5.7):

$$\left(U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right) + \left(\frac{\partial \left(U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right)}{\partial T} \right)_V dT = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right)}{\partial T} \right)_V dVdT$$

Pentru a exprima variația lui U când ambele variabile variaza infinitesimal, se neglijează termenul $dV \cdot dT$ care la o integrare simplă e nul, și se obține:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (5.8)$$

Înlocuind în (5.8) cu C_V termenul de variație în raport cu volumul, obținem:

$$dU = \pi_T dV + C_V dT, \quad \pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (5.9)$$

π_T măsoară variația lui U cu volumul la temperatură constantă și are aceleași dimensiuni cu presiunea.

Experiența lui Joule

James Joule a considerat că se poate măsura π_T prin observarea variației de temperatură a unui gaz lăsat să se dilate în vid. Nu a observat nici o variație de temperatură. Implicația termodinamică este că la dilatarea în vid nu se efectuează nici un lucru, $w = 0$. Nici o cantitate de căldură nu a intrat sau a ieșit din sistem, temperatura rămânând constantă, deci $q = 0$. Rezultă că în limitele de precizie ale experimentului²⁷, $\Delta U = 0$. Rezultă că la gazul ideal (modelul care corespunde experimentului din Figura 5.3) energia internă practic nu variaza când un gaz se dilată izoterm.

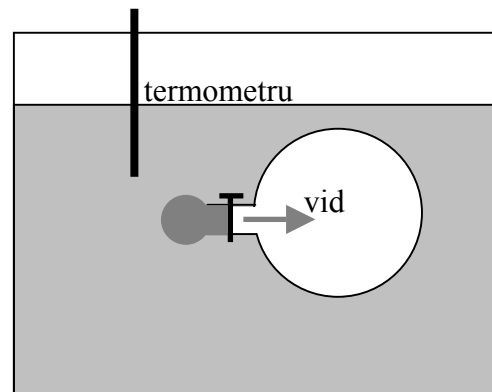


Figura 5.3: Experiența lui Joule

Ex.5.3. Din ecuația van der Waals pentru amoniac se poate evalua că pentru o probă de NH_3 , $\pi_T = 840 \text{ Pa}$ la 300 K și se cunoaște experimental că $C_{V,m} = 27.32 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Care este variația de energie internă pentru 1 mol NH_3 , când s-a încălzit cu 2K și s-a comprimat cu 100 cm^3 .

Metoda. Variația infinitesimală de volum și temperatură conduce la variație infinitesimală de energie internă, dată de (5.9). Pentru variații mici, se poate aproxima ΔU prin:

$$\Delta U \approx \pi_T \Delta V + C_V \Delta T$$

Rezolvare: $\Delta U = 840 \text{ Jm}^{-3} \cdot (100 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3) + (1 \text{ mol} \cdot 27.32 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \cdot 2\text{K} = -0.084 \text{ J} + 55 \text{ J} = 55 \text{ J}$.

Observație: Variația energiei interne este dominată de efectul temperaturii. Dacă amoniacul s-ar comporta ca un gaz perfect, π_T ar fi 0 și variația de volum nu ar influența valoarea energiei interne.

Ex.5.4. Să se arate că π_T are aceleași dimensiuni cu presiunea și să se exprime valoarea sa pentru amoniac în atmosfere. R: $[8.3 \cdot 10^{-3} \text{ atm}]$.

Derivate parțiale

Fie o funcție de stare $f = f(x,y)$ și z o altă funcție de stare $z = z(x,y)$.

Avem:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (5.10)$$

Rezultă:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (5.11)$$

Mai avem:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \quad (5.12)$$

Foarte utilă este și relația lui Euler:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (5.13)$$

Următoarea relație ne spune dacă $df = g(x,y)dx + h(x,y)dy$ este sau nu o diferențială totală (adică provine dintr-o funcție de stare):

$$df = g(x,y)dx + h(x,y)dy \text{ diferențială totală} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \quad (5.14)$$

În acest ultim caz, ecuația (5.14), integrala lui df este independentă de drum.

Ex.5.5. Să se calculeze diferențialele pentru funcția $f(x,y) = ax^3 + by^2$, $z(x,y) = x+y$.

Variația energiei interne la presiune constantă

Folosind relația (5.11) și relația (5.9), se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_v \quad (5.15)$$

Se introduce coeficientul de dilatare al unei substanțe, α :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.16)$$

cu care ecuația (5.15) devine:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \alpha \pi_T V + C_v \quad (5.17)$$

Ecuția (5.17) este o ecuație generală care este valabilă atâta timp cât sistemul este închis.

Pentru variații mici, valorile α , π_T și C_V pot fi considerate constante (Tabelul 5.1).

Tabelul 5.1: Valorile α și π_T pentru câteva substanțe

substanță	α [$\cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$]	π_T [$\cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$]
benzen	12.4	92.1
diamant	0.03	0.187
plumb	0.861	2.21
apă	2.1	49.6

Ex.5.6. Să se calculeze variația de volum care are loc la încălzirea a 50 cm^3 de neon, tratat ca un gaz perfect, de la 5K la 298K.

Rezolvare:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right)_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T} \text{ și } \Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Delta T = \alpha V \Delta T = 0.84 \text{ cm}^3.$$

Ex.5.7. Pentru cupru, $\alpha = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; să se calculeze variația de volum la încălzirea unei bucăți de cupru de volum 50 cm^3 cu 5K. R: [12 mm^3].

Dependența de temperatură a entalpiei

Privind entalpia H ca o funcție de două variabile de stare independente, p și T, adică $H = H(p, T)$, se obține prin același raționament urmat la energia internă (5.8) că:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (5.18)$$

Ținând seama de definiția lui C_p (4.37) se obține o relație similară cu (5.9):

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + C_p dT \quad (5.19)$$

Variația entalpiei la volum constant se obține din (5.19):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_p \quad (5.20)$$

Folosim relațiile (5.11-5.13) pentru derivata parțială a presiunii în raport cu temperatura:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}, \quad \kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.21)$$

unde: κ_T se numește *coeficientul de compresibilitate izotermă*.

Folosim relațiile (5.11-5.13) pentru derivata parțială a entalpiei în raport cu presiunea:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\mu \cdot C_p, \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad (5.22)$$

unde: μ se numește *coeficientul Joule-Thomson*.

Din (5.21) și (5.22) introduse în (5.20), avem:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{\alpha\mu}{\kappa_T}\right) C_p \quad (5.23)$$

Exemplu de calcul al lui μ , π_T și κ_T pentru gazele ideale:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p}\right)\right)_T = -\frac{nRT}{V} \left(\frac{\partial \frac{1}{p}}{\partial p}\right) = \frac{nRT}{V} \frac{1}{p^2} = \frac{nRT}{pV} \frac{1}{p} = \frac{1}{p} \quad (5.24)$$

$$\mu = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(C_p T)}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (5.25)$$

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial C_V T}{\partial V}\right)_T = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (5.26)$$

Din ecuațiile (5.24 – 5.26), rezultă că π_T și μ măsoară abaterile de la legea gazului ideal.

Ex.5.8. Coeficientul de compresibilitate izotermă κ_T al apei la 20°C și 1 atm este $4.94 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$.

Ce variație de volum are loc dacă o probă cu volumul de 50 cm^3 este supusă la o presiune suplimentară de 1000 atm? [$\Delta V = -0.25 \text{ cm}^3$]

Metoda1: Se integrează ecuația din formula de definiție a lui κ_T când rezultă $\Delta V = -\kappa_T V \Delta p$.

Observație: Se produce o variație mică de volum (0.5%), încât aproximația că $\kappa_T, V = \text{const.}$ este acceptabilă în primă aproximație.

Metoda2: Se integrează ecuația din formula de definiție a lui κ_T când rezultă:

$$\Delta V = V(1 - e^{-\kappa_T \Delta p}) = 0.246$$

Ex.5.9. O probă de cupru cu un volum de 50 cm^3 este supusă unei presiuni de 100 atm și o creștere de temperatură de 5 K. Să se calculeze coeficientul de compresibilitate izotermă κ_T pentru cupru, dacă se produce o micșorare de volum de 8.8 mm^3 . ($\alpha_{Cu} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$).

Rezolvare1: Presupunem că s-a efectuat simultan dilatarea la presiune constantă și comprimarea la temperatură constantă ca fenomene independente. Din:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

rezultă $dV = dV_1 + dV_2$; $dV_1 = \alpha V dT$; $dV_2 = -\kappa_T V dp$; $dV = V(\alpha dT - \kappa_T \Delta p)$ deci:

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp, \quad \ln \frac{V - \Delta V}{V} = \alpha \Delta T - \kappa_T \Delta p; \quad \kappa_T = \frac{\alpha \Delta T - \ln \frac{V - \Delta V}{V}}{\Delta p}; \quad \kappa_T = 4.26 \cdot 10^{-6}.$$

Rezolvare2: Presupunem că s-a efectuat întâi dilatarea la presiune constantă și apoi comprimarea la temperatură constantă ca fenomene independente.

Rezolvare3: Presupunem că s-a efectuat întâi comprimarea la temperatură constantă și apoi dilatarea la presiune constantă ca fenomene independente.

Din (5.19), la presiune constantă ($dp = 0$), $dH = C_p dT$.

Fie o reacție chimică: Reactanți \rightarrow Produși ca în Figura 5.4, care se desfășoară la temperatura T_0 și aceeași reacție care se desfășoară la temperatura T_1 .

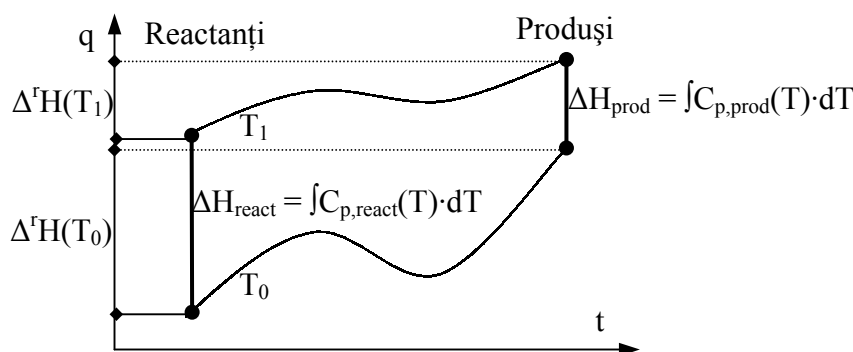


Figura 5.4: Transformări chimice exprimate în unități de entalpie

Procesul termochimic se poate exprima sub forma unui ciclu Born-Haber, în care sunt implicate două călduri de reacție $\Delta^r H(T_0)$ și $\Delta^r H(T_1)$, și două procese de încălzire la presiune constantă, ΔH_{react} și ΔH_{prod} . Ținând seama de (4.49), rezultă:

$$\Delta H_{\text{react}} + \Delta^r H(T) - \Delta H_{\text{prod}} - \Delta^r H(T_0) = 0 \quad (5.27)$$

Notând (pe același interval de temperatură): $\Delta C_p^r(T) = C_{p,\text{prod}}(T) - C_{p,\text{react}}(T)$, rezultă:

$$\Delta^r H(T_1) = \Delta^r H(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta^r C_p(T) dT \quad (5.28)$$

care este forma integrală a legii lui Kirchoff.

Transformarea adiabatică este transformarea în care nu există transfer de căldură ($q = 0$). În această transformare $w = \Delta U$. Pentru gaze, se introduce coeficientul γ :

$$\gamma = C_{p,m}/C_{v,m} = C_p/C_v \quad (5.29)$$

Pentru gazele ideale, există ecuația de transformare adiabatică (temă – de dedus):

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (5.30)$$

Ex.5.10. O probă de argon la presiunea de 1 atm și 25°C se dilată reversibil și adiabat de la 0.5L la 1L. Să se calculeze temperatura finală, lucrul efectuat în timpul transformării și variația de energie internă. Capacitatea calorică molară a argonului la volum constant este $12.48\text{J/mol}\cdot\text{K}$.

R: [188K,-27J].

Transformări adiabatice

În cazul unei dilatări adiabatice a unui gaz ideal, $q = 0$ și din (5.9), $\pi_T = 0$:

$$w = \Delta U; dw = -pdV; dU = C_V dT \Rightarrow C_V dT + pdV = 0 \quad (5.31)$$

Pentru a putea integra, trebuie să exprimăm presiunea în funcție de volum și temperatură. Aceasta se face prin legea generală a gazelor ideale: $p = nRT/V$. Introducând în (5.31) și împărțind cu temperatura obținem:

$$C_V \cdot \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V} = 0 \quad (5.32)$$

Integrând,

$$C_V \cdot \int \frac{dT}{T} + nR \cdot \int \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow C_V \cdot \ln(T) + nR \cdot \ln(V) = C \quad (5.33)$$

Pentru două valori diferite ale volumului V și temperaturii T , ecuația (5.33) devine:

$$C_V \cdot \ln(T_1) + nR \cdot \ln(V_1) = C = C_V \cdot \ln(T_2) + nR \cdot \ln(V_2) \quad (5.34)$$

$$C_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0 \Rightarrow \frac{C_V}{nR} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0 \quad (5.35)$$

care poate fi exprimată prin restrângerea termenilor:

$$\ln\left[\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_V}{nR}} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)\right] = 0 \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_V}{nR}} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 1 \quad (5.36)$$

Folosind din nou $pV = nRT$, rezultă:

$$\begin{aligned} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_V}{nR}} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 1 &\Leftrightarrow \left(\frac{p_2}{p_1}\right) \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{C_p}{C_V}} = 1 \\ \Leftrightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{nR}{C_p}} \cdot \left(\frac{p_2}{p_1}\right) &= 1 \end{aligned} \quad (5.37)$$

În mod uzual se folosește notația:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i} \quad (5.38)$$

unde: i numărul gradelor de libertate ale unei molecule și poate avea valorile permise de ecuația lui Lagrange (3.44).

În Figura 5.5 sunt reprezentate: o izobară p_1 ($p=\text{const.}$), o familie de adiabate p_3 - p_6 ($pV^\gamma=\text{const.}$, $i = 3,5,6,7$), o izotermă p_2 ($T=\text{const.}$) și o izocoră p_7 ($V=\text{const.}$).

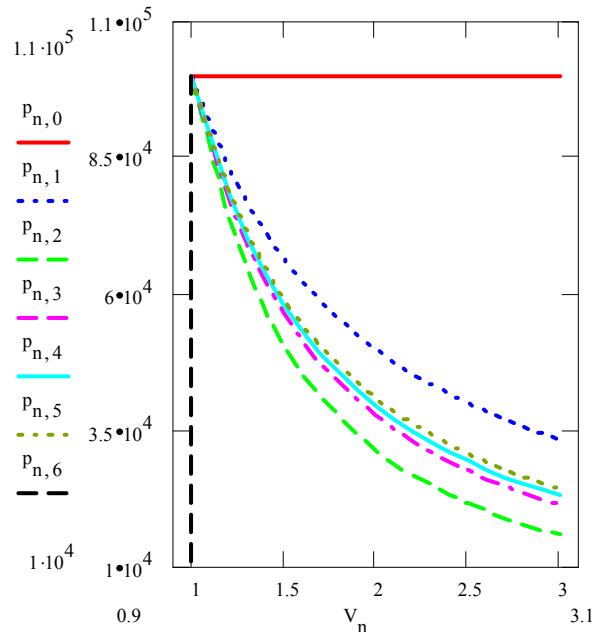


Figura 5.5: Diagrama presiune - volum pentru $\gamma=0(0)$, $\gamma=1(1)$, $\gamma=1.66(2)$, $\gamma=1.4(3)$, $\gamma=1.33(4)$, $\gamma=1.286(5)$, unde $pV^\gamma=10^6$ și $V=\text{ct.}(6)$

Ciclul Carnot

Primele studii asupra unei mașini termice care ar funcționa după un ciclu format din patru etape reversibile: (a) dilatare izotermă ($T = T_A$); (b) dilatare adiabatică ($q = 0$); (c) comprimare izotermă ($T = T_C$); (d) comprimare adiabatică ($q = 0$), au fost efectuate de inginerul francez Sadi Carnot (Figura 5.6). Se numește *ciclu Carnot*, un ciclu format din cele patru etape reversibile (a), (b), (c) și (d). Se numește *mașină Carnot* o mașină care ar funcționa după un ciclu Carnot.²⁸

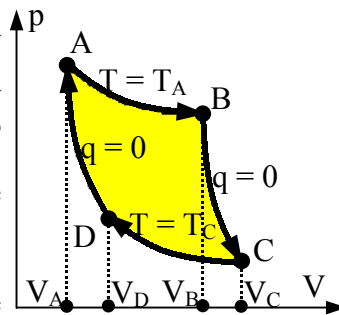


Figura 5.6: Ciclul Carnot

Să considerăm un gaz ideal care ar evolua după un ciclu Carnot. De remarcat este că aceleași rezultate se obțin (folosind relațiile generale (5.3); (5.4) și (5.9) definite mai sus) pentru o substanță oarecare.

Să exprimăm lucrul și energia în cele patru transformări, ținând seama de evoluția sistemului prezentată în figură:

$$(a) \Delta U_{AB} = 0; q_{AB} = -w_{AB}; w_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV = -nRT_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (5.39)$$

$$(b) q_{BC} = 0; w_{BC} = - \int_{V_B}^{V_C} p \cdot dV = \Delta U_{BC}; \Delta U_{BC} = C_V(T_C - T_B) \quad (5.40)$$

$$(c) \Delta U_{CD} = 0; q_{CD} = -w_{CD}; w_{CD} = - \int_{V_C}^{V_D} p \cdot dV = -nRT_C \cdot \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (5.41)$$

$$(d) q_{DA} = 0; w_{DA} = - \int_{V_D}^{V_A} p \cdot dV = \Delta U_{DA}; \Delta U_{DA} = C_V(T_B - T_C) \quad (5.42)$$

Se definește randamentul unei mașini termice prin:

$$\eta = \frac{L_{\text{efectuat}}}{q_{\text{absorbita}}} \quad (5.43)$$

Exprimând randamentul pentru un ciclu Carnot, ciclu format din cele patru etape reversibile (a), (b), (c) și (d) avem (relația 5.42):

$$\eta = \frac{|w_{AB}| + |w_{CD}|}{q_{AB}} = \frac{-w_{AB} + w_{CD}}{q_{AB}} = \frac{q_{AB} - q_{CD}}{q_{AB}} = 1 - \frac{q_{CD}}{q_{AB}} \quad (5.44)$$

Din relațiile (5.39) și (5.41) rezultă:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{q_{CD}}{q_{AB}} = 1 - \frac{T_C \cdot \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_C}{T_A} \quad (5.45)$$

În expresia randamentului ciclului Carnot (5.45) se poate observa că dacă temperatura sursei reci ar fi 0K ($T_C = 0K$) atunci randamentul este $\eta_{\text{Carnot}} = 1$ (*perpetuum mobile de speța a II-a*). Condiția ca mașina Carnot să funcționeze este ca $T_A > T_C$ (pentru $T_C = T_A \Rightarrow \eta_{\text{Carnot}} = 0$).

6. Principiul II al termodinamicii și consecințele sale

Sensul proceselor spontane

Unele procese au loc natural, de la sine, altele nu. Un gaz se dilată pentru a umple volumul disponibil, un corp cald se răcește la temperatura mediului său înconjurător, iar o reacție chimică decurge de preferință într-o anumită direcție.

Sensul transformărilor *spontane* este sensul care nu necesită efectuarea unui lucru pentru realizarea procesului.

Se poate aduce un gaz la volum mai mic, se poate răci și se pot aduce unele reacții să decurgă în sens invers (electroliza apei) dar nici unul dintre aceste procese nu are loc spontan; fiecare se poate produce numai prin efectuarea unui lucru.

Distincția între cele două *tipuri de procese, spontane și nespontane* formează obiectul *principiului al doilea al termodinamicii*.

Principiul al doilea – nu este posibil un proces al cărui unic rezultat este absorbția de căldură de la un rezervor și transformarea sa completă în lucru.

Posibilitatea procesului ilustrat în Figura 6.1, în care căldura este transformată total în lucru, neexistând nici o altă transformare, este negată de principiul II și nu este negată de principiul I, întrucât energia se conservă.

Într-un sistem izolat sensul unui proces nu poate fi determinat de energia sa totală. Principiul I stabilește că energia se conservă și nu se poate afirma că în orice proces sistemul tinde către o stare cu minim de energie, deoarece într-un sistem izolat energia totală este constantă.

Când are loc un proces, energia totală a unui sistem izolat rămâne constantă, însă se *distribuie* în moduri diferite. Astfel, se poate corela sensul de desfășurare a proceselor cu modul de distribuire a energiei.

Astfel, *procesele spontane sunt întotdeauna însoțite de o disipare a energiei într-o formă mai dezordonată.*²⁹

O minge lovită de podea nu se ridică la același nivel (Figura 6.2); există pierderi neelastice în minge și în podea; energia cinetică a mingii se transformă parțial în mișcare termică.

Direcția procesului este spre transformarea energiei cinetice ordonate sub formă de mișcare termică dezordonată:

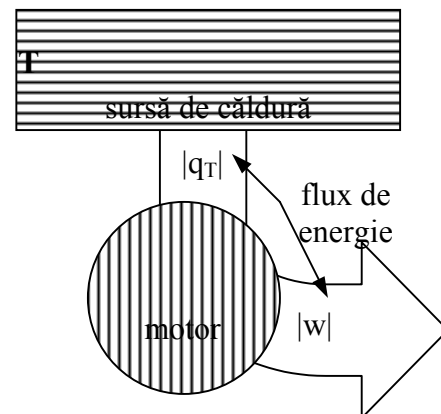


Figura 6.1: *Perpetuum mobile* de speța a II-a

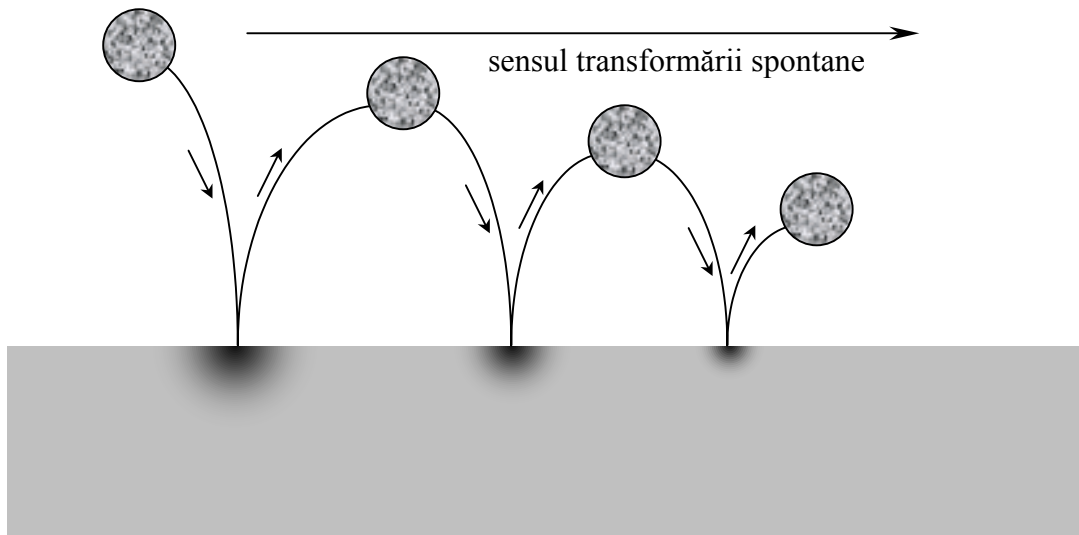


Figura 6.2: Transformarea spontană a energiei unei mișcări ordonate în energie a unei mișcări dezordonate

Entropia

Principiul I a condus la introducerea energiei interne U . Energia internă ca funcție de stare ne permite să stabilim dacă un proces este posibil; într-un sistem izolat pot avea loc numai acele procese (reprezentate în diagrama energetică $U = U(T, V)$, de exemplu) în care energia internă rămâne constantă (suprafața de energie internă U constantă).

Principiul al II-lea care permite aprecierea sensului proceselor spontane, poate fi formulat printr-o altă funcție de stare, *entropia* S .

Entropia arată dacă o stare a unui sistem este accesibilă din alta în mod spontan.

Principiul I a folosit energia internă U pentru a identifica procesele posibile ale unui sistem:

$$\Delta U = q + w \quad (6.1)$$

Principiul al II-lea folosește entropia S pentru a identifica procesele spontane dintre procesele posibile ale unui sistem³⁰:

$$\Delta S > 0 \quad (6.2)$$

astfel încât, reformulat pe baza noțiunii de entropie, principiul II este:

într-un sistem izolat entropia crește în procesele spontane $\Delta S_{\text{tot}} > 0$, unde ΔS_{tot} este entropia totală a sistemului izolat care conține sistemul de analizat.

Definiția riguroasă a entropiei se poate face pe baza termodinamicii statistice.

Pornind de la diferite observații de natură experimentală, Ludwig Boltzmann a propus ca formulă de calcul a entropiei ca grad de dezordine:

$$S = k \cdot \ln W \quad (6.3)$$

unde k constanta Boltzmann și W numărul de moduri în care se poate rearanja energia sistemului prin rearanjarea atomilor și a moleculelor pe diferite stări accesibile. Din definirea entropiei pe baza relației (6.3) rezultă și unitatea de măsură a ei: $\langle S \rangle_{SI} = JK^{-1}$.

Fie N molecule de HCl. La $T = 0$ există o singură stare, caracterizată de o ordonare de energie minimă, în care moleculele sunt aranjate astfel încât atomii de H și de Cl se succed ($W = 1, S = 0$).

Fie N molecule de CO. Datorită dipolmomentului mic, energia este aceeași indiferent de orientarea dipolului format de cei doi atomi, astfel încât la $T = 0$ există două stări posibile de aranjare. Dezordinea este mai mare decât la HCl, deci este de așteptat ca și entropia să fie mai mare. Numărul de stări posibile este dependent de numărul de molecule considerate $W = W(N)$. Dacă $N = 1$ atunci $W(1) = 2$ (două stări posibile). Dacă $N = 2$ atunci $W(2) = 4$ (fiecare în una din cele două stări posibile). Astfel, W este în general $W(N) = 2^N$. Entropia este $S = k \cdot \ln 2^N = N \cdot k \cdot \ln 2$.

Din punct de vedere termodinamic, entropia se poate defini pornind de la observațiile experimentale:

$$dS_{\text{tot}} = dS + dS' \quad (6.4)$$

unde: dS este variația de entropie în sistemul observat;

dS' variația de entropie în mediul ce înconjoară sistemul observat și care este izolat de restul mediului exterior.

$$dS' \sim dq' \text{ (căldura transferată de sistem către mediu)} \quad (6.5)$$

$$dS' \sim 1/T' \text{ (temperatura mediului)} \quad (6.6)$$

așa încât:

$$dS' = \frac{dq'}{T'}, \text{ iar pentru o transformare finită (} T' = \text{const.) } \Delta S' = \frac{\Delta q'}{T'} \quad (6.7)$$

Pentru o reacție chimică într-un sistem în echilibru termic cu mediul ($T = T'$), cu o variație de entalpie ΔH , căldura care trece în mediu la $p = \text{const.}$ este $q' = -\Delta H$, deci:

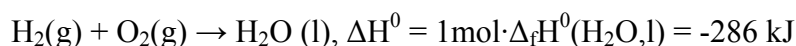
$$\Delta S' = -\frac{\Delta H}{T} \quad (6.8)$$

O reacție puternic exotermă (la care $\Delta H < 0$) generează o mare cantitate de entropie în mediu mai ales dacă se desfășoară la o temperatură scăzută. O reacție endotermă reduce entropia mediului.

Relația dintre variațiile de entropie în mediu și entalpia de reacție joacă un rol esențial în determinarea *sensului transformărilor chimice spontane*.

Ex.6.1. Calcularea variației de entropie în mediu. Să se calculeze variația de entropie la formarea a 1 mol $H_2O(l)$ din elementele sale aflate în stare standard la 298.15K.

Rezolvare: Reacția este:



Prin urmare $\Delta S' = 286 \text{ kJ} / 298.15 \text{ K} = 959 \text{ JK}^{-1}$.

Ex.6.2. Să se calculeze variația de entropie în mediu la formarea a 1 mol $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ din 2 moli $\text{NO}_2(\text{g})$ în condiții standard, la 25°C . R: $[-192 \text{ JK}^{-1}]$.

Variația de entropie în sistem se obține pornind de la considerentul că entropia este o funcție de stare. Considerând un experiment în care întregul ansamblu (mediu + sistem) izolat urmează un proces reversibil rezultă că $dS = 0$ ($\Delta S = 0$).

În acest caz, temperatura sistemului este egală cu a mediului, pentru ca procesul să fie reversibil și:

$$-dS + \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (6.9)$$

din care rezultă:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (6.10)$$

Pentru o transformare finită:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (6.11)$$

Ex.6.3. Calcularea variației de entropie în timpul dilatării reversibile a unui gaz perfect. Să se calculeze variația de entropie a unei probe de gaz perfect când acesta se dilată izoterm de la volumul V_i la volumul V_f .

Rezolvare: $\Delta U = 0$; $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}}$; $q_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$ deci $S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$.

Scala termodinamică de temperatură

Să analizăm un motor termic care funcționează reversibil între o sursă caldă la temperatura T_2 și o sursă rece la temperatura T_1 . Folosind ecuațiile deduse la ciclul Carnot, se obține:

$$\frac{|q_1|}{|q_2|} = \frac{T_1}{T_2}; \eta_{\text{Carnot}}(T_1, T_2) = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (6.12)$$

Cu ajutorul relației (6.12), Kelvin a definit scara termodinamică de temperatură.³¹ Astfel, temperatura de 0 K se definește astfel:

0 K este temperatura T_1 la care $\eta_{\text{Carnot}}(T_1, T_2) = 100\%$

Într-adevăr, $T_1 = 0 \text{ K}$ este temperatura care face ca termenul T_1/T_2 să se anuleze și $\eta_{\text{Carnot}} = 100\%$. În acest caz, lucrul efectuat este egal cu căldura absorbită:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 100\% \Leftrightarrow L_{\text{efectuat}} = q_{\text{absorbită}} \quad (6.13)$$

Scara termodinamică de temperatură se completează cu un al doilea punct fix, acesta fiind punctul triplu al apei. Acestui punct i se asociază valoarea: $T_3(\text{H}_2\text{O}) = 273.15 \text{ K}$, asociere care face ca un grad Kelvin să fie aproape exact egal cu un grad Celsius ($1 \text{ K} \cong 1 \text{ }^\circ\text{C}$).³²

Măsurarea entropiei

Relația (6.11) ne permite să exprimăm entropia la o temperatură T în funcție de entropia la $T = 0$:

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (6.14)$$

Considerând o substanță ce evoluează la presiune constantă ca în Figura 6.3, expresia (6.14) devine:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_i} \frac{C_p^{(s)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{top}}H}{T_i} + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p^{(l)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p^{(g)}(T)}{T} dT \quad (6.15)$$

unde: $C_p^{(s)}$, $C_p^{(l)}$, $C_p^{(g)}$ sunt capacitățile calorice în fază solidă, lichidă și gazoasă. Aceste valori, precum și valorile entalpiilor $\Delta_{\text{top}}H$ și $\Delta_{\text{vap}}H$ se pot măsura calorimetric. Integralele se pot evalua numeric. După cum s-a văzut și cu ajutorul ecuației (6.3), mărimea $S(0)$ este în general diferită de zero și măsoară gradul de dezordine al substanței la 0 K.

Studii efectuate de Debye la temperaturi joase au pus în evidență că la aceste temperaturi, capacitatea calorică este proporțională cu T^3 :

$$T \rightarrow 0 \text{ K} \Rightarrow C_p^{(s)}(T) \rightarrow aT^3 \quad (6.16)$$

și aceasta face posibilă evaluarea integralei \int_0^T din (6.15).

Ex.6.4. Calculul entropiei la presiuni scăzute. Capacitatea calorică a unui solid la 10 K este $0.43 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Care este entropia sa molară la această temperatură?

Rezolvare: se folosește aproximația Debye (6.16); introducând în (6.15) și ținând seama că substanța e solidă, avem $C_p^{(s)}(T) = aT^3$ și:

$$S_m(T) = S_m(0) + \int_0^T \frac{aT^3}{T} dT = S_m(0) + \int_0^T aT^2 dT = S_m(0) + a \cdot \frac{T^3}{3} = S_m(0) + \frac{C_p^{(s)}(T)}{3} \Rightarrow$$

$$S_m(10 \text{ K}) = S_m(0) + 0.14 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Ex.6.5. Pentru metale, există o contribuție a electronilor la capacitatea calorică, aceasta fiind proporțională cu temperatura la temperaturi scăzute. Să se găsească expresia entropiei.

Rezolvare: dacă $C_p^{(s)}(T) = aT$ atunci:

$$S_m(T) = S_m(0) + \int_0^T \frac{aT}{T} dT = S_m(0) + \int_0^T a dT = S_m(0) + a \cdot T = S_m(0) + C_p^{(s)}(T)$$

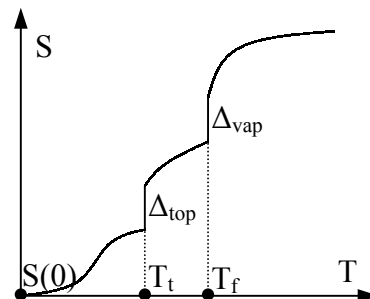


Figura 6.3: Forma dependenței de temperatură a entropiei unei substanțe

Energiile Helmholtz și Gibbs

Am văzut că pentru un sistem în contact termic și mecanic cu mediul său, $dS_{\text{tot}} = dS + dS'$ (6.4). Evoluția tuturor proceselor în sistemul izolat format din sistemul observat și mediul înconjurător este înspre creșterea dezordinii: $dS_{\text{tot}} \geq 0$; egalitatea $dS_{\text{tot}} = 0$ (păstrarea dezordinii totale constante) se petrece pentru procesele reversibile (S - funcție de stare) așa încât:

$$dS \geq -dS' \quad (6.17)$$

Folosind relația (6.10), rezultă $dS' = -dq/T$, așa încât:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (6.18)$$

cu egalitate în cazul proceselor reversibile (6.10). Această expresie se numește *inegalitatea lui Clausius*.³³

Pentru un proces care evoluează la volum constant, $w = 0$ și $dq_v = dU$ și în consecință:

$$T \cdot dS_v \geq dU \quad (6.19)$$

Relația (6.19) exprimă *criteriul pentru transformarea spontană numai prin funcții de stare (U și S) ale sistemului*.

Pentru procese la energie internă constantă ($dU_v = 0$) sau entropie constantă ($dS_v = 0$):

$$dS_{U,v} \geq 0, dU_{S,v} \leq 0 \quad (6.20)$$

De remarcat că egalitatea din relația (6.20) exprimă esența principiului II (sistem izolat, $dU_v = 0$). Inegalitatea (6.20) arată că dacă entropia sistemului dS_v rămâne constantă, atunci trebuie să existe o creștere de entropie în mediu (energia sistemului $U_{S,v}$ scade, se realizează o emisie de energie în mediu sub formă de căldură).

Pentru un proces care evoluează la presiune constantă, $dq_p = dH_p$ și în consecință:

$$T \cdot dS_p \geq dH_p \quad (6.21)$$

Relația (6.21) exprimă *criteriul pentru transformarea spontană numai prin funcții de stare (H și S) ale sistemului*.

Pentru procese la entalpie constantă ($dH_p = 0$) sau entropie constantă ($dS_p = 0$):

$$dS_{H,p} \geq 0, dH_{S,p} \leq 0 \quad (6.22)$$

De remarcat că prima relație din (6.22) arată că entropia sistemului $dS_{H,p}$ trebuie să crească dacă entalpia sa H_p rămâne constantă (nu poate exista nici o variație de entropie în mediu). A doua relație din (6.22) arată că dacă entropia sistemului S_p rămâne constantă, atunci entalpia $H_{S,p}$ trebuie să scadă (există o creștere de entropie în mediu).

Se introduc alte două funcții termodinamice de energie, numite potențiale termodinamice:

$$\text{(Helmholtz)} \quad A = U - TS \quad (6.23)$$

și

$$\text{(Gibbs)} \quad G = H - TS \quad (6.24)$$

În mod uzual A se numește *energie liberă Helmholtz* iar G se numește *entalpie liberă* sau *potențial Gibbs*, ambele fiind funcții de stare.³⁴

La temperatură constantă:

$$dA_T = dU_T - T \cdot dS_T \quad (6.25)$$

$$dG_T = dH_T - T \cdot dS_T \quad (6.26)$$

sau, pentru variații finite:

$$\Delta A_T = \Delta U_T - T \cdot \Delta S_T \quad (6.27)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T \quad (6.28)$$

Introducând (6.25) în (6.19) și (6.28) în (6.21) se obțin alte două *criterii de desfășurare a proceselor spontane*³⁵:

$$dA_{T,V} \leq 0, dG_{T,p} \leq 0 \quad (6.29)$$

De menționat că aceste relații, prin faptul că descriu procese la temperatură și volum constante și respectiv temperatură și presiune constante, reprezintă *cele mai importante concluzii ale termodinamicii pentru chimie*.

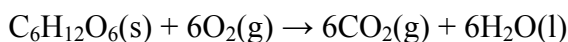
Semnificația energiei libere Helmholtz A (din germanul *arbeit*) e dată de variația acesteia care e egală cu lucrul maxim pe care îl poate efectua un sistem (și A se mai numește și *funcția de lucru maxim*):

$$w_{\max} = \Delta A \quad (6.30)$$

fapt care se poate demonstra ținând cont că lucrul maxim se efectuează într-o transformare reversibilă.

Ex.6.6. Calcularea lucrului disponibil maxim. Prin oxidarea a 1 mol glucoză la dioxid de carbon și apă, la 25°C din măsurători calorimetrice se obține $\Delta U(25^\circ\text{C}) = -2808 \text{ kJ}$ și $\Delta S(25^\circ\text{C}) = 182.4 \text{ JK}^{-1}$. Ce cantitate din această energie poate fi extrasă sub formă de (a) căldură; (b) lucru la presiune constantă?

Rezolvare: reacția chimică este



La presiune constantă $\Delta H_p = q_p$; $\Delta n_g = 6 - 6 = 0$ și presupunând că gazele sunt perfecte $\Delta H_p = \Delta U$ așa încât energia disponibilă sub formă de căldură este 2808 kJ.

Din (6.27), $\Delta A_{298} = \Delta U_{298} - 298 \cdot \Delta S_{298} = -2862 \text{ kJ}$. Se produce un lucru de maxim 2862 kJ.

Se observă că lucrul este mai mare decât căldura, deci sistemul extrage energie din mediu (reducând entropia mediului) și o face disponibilă pentru efectuarea de lucru. Acest aspect este posibil și se datorează formării unui număr mai mare de molecule mai mici dintr-o moleculă mai mare.

Ex.6.7. Să se repete calculul pentru combustia a 1 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$ în aceleași condiții, folosind valorile: $\Delta S_{298} = -140.3 \text{ JK}^{-1}$ și $\Delta_c H_{298}(\text{CH}_4) = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$. R: $[|q| = 890 \text{ kJ}; |w|_{\max} = 845 \text{ kJ}]$.

Ex.6.8. Calcularea energiei Gibbs care însoțește o reacție. Să se calculeze variația de energie Gibbs când 1 mol $N_2O_4(g)$ formează 2 moli de $NO_2(g)$, în condiții standard ($\Delta_r H_{298} = 57.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Variația de entropie care însoțește reacția este $\Delta S_{298} = 4.8 \text{ JK}^{-1}$.

Rezolvare: folosim ecuația (6.28), $\Delta G = 57.2 \text{ kJ} - 298 \cdot 4.8 \text{ kJ} = 55.8 \text{ kJ}$.

Obs. Reacția nu este spontană la 25°C ; în capitolul „cinetică chimică” se va vedea că odată cu creșterea temperaturii reacția devine spontană ($\Delta G < 0$) și că are loc o disociere spontană parțială chiar și la 25°C .

Ex.6.9. Știind că formarea a 1 mol de $Fe_2O_3(s)$ este însoțită de o variație de entropie de -272 JK^{-1} , să se arate că oxidarea fierului la $Fe_2O_3(s)$ la 298 K este spontană ($\Delta_f H_{298} = -660 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). R: [$\Delta G = -578,944 \text{ kJ}$].

Lucrul maxim de neexpansiune se poate obține și pornind de la relația de definiție a energiei interne și entalpiei (4.23) și (4.32):

$$dH = dU + d(pV) = dq + dw + d(pV) \quad (6.31)$$

Pentru o transformare reversibilă, $dw = dw_{\text{rev}}$ și $dq = dq_{\text{rev}} = TdS$ și:

$$dG = TdS + dw_{\text{rev}} + d(pV) - TdS - SdT = dw_{\text{rev}} + d(pV) \quad (6.32)$$

Lucrul dw_{rev} poate consta dintr-un lucru de dilatare $dw_{e,\text{rev}} = -pdV$ (6.10) și un alt fel de lucru, de neexpansiune (trecerea electronilor printr-un circuit sau ridicarea unei greutate) notat cu $dw_{n,\text{rev}}$ și $dw_{\text{rev}} = dw_{e,\text{rev}} + dw_{n,\text{rev}}$.

$$dG = dw_{e,\text{rev}} + dw_{n,\text{rev}} + d(pV) - SdT = -pdV + dw_{n,\text{rev}} + pdV + Vdp - SdT = dw_{n,\text{rev}} + Vdp - SdT$$

Simplificând:

$$dG = dw_{n,\text{rev}} + Vdp - SdT \quad (6.33)$$

Pentru o transformare la presiune și temperatură constante:

$$dG_{T,p} = dw_{n,\text{rev}} \quad (6.34)$$

Procesul fiind reversibil, lucrul e maxim $dw_{n,\text{rev}} = dw_{n,\text{max}}$ și pentru variații finite:

$$\Delta G_{T,p} = W_{n,\text{max}} \quad (6.35)$$

Prin urmare, *lucrul maxim de neexpansiune $W_{n,\text{max}}$ care se poate obține într-un proces la temperatură și presiune constante este dat de valoarea lui ΔG pentru proces*. Acest fapt are numeroase aplicații în evaluarea lucrului electric ce se poate produce în celule electrochimice.

Ex.6.10. Calcularea lucrului maxim de neexpansiune al unei reacții. Ce cantitate de energie este disponibilă pentru susținerea activității musculare și nervoase prin combustia a 1 mol glucoză în condiții standard de presiune la 37°C (temperatura sângelui)? Entropia standard de reacție este 182.4 JK^{-1} . Entalpia de combustie este $-2808 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Rezolvare: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2864 \text{ kJ}$. Lucrul maxim de neexpansiune este 2864 kJ .

Obs. Practic parte din această energie se disipă sub formă de căldură în cadrul proceselor biochimice ce însoțesc transportul și transformarea acestei energii în lucru.

Ex.6.11. Să se repete calculul pentru combustia a 1 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$ la 298 K folosind valorile: $\Delta S_{298} = -140 \text{ JK}^{-1}$ și $\Delta_c H_{298}(\text{CH}_4) = -890 \text{ kJmol}^{-1}$. R: $[|w|_{\max} = 849 \text{ kJ}]$.

La presiune și temperatură standard, pentru o reacție chimică, ecuația (6.26) devine:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \quad (6.36)$$

unde mărimea obținută, $\Delta_r G^0$ se numește *energie Gibbs de reacție*. Ea este diferența între energiile standard de formare ale produșilor și reactanților (G - funcție de stare):

$$\Delta_r G^0 = \sum_{j \in J} \beta_j \Delta_f G^0(\text{P}_j) - \sum_{i \in I} \alpha_i \Delta_f G^0(\text{R}_i), \text{ pentru } \sum_i \alpha_i \text{R}_i \rightarrow \sum_j \beta_j \text{P}_j \quad (6.37)$$

7. O privire matematică asupra principiului II al termodinamicii

Entropia ca funcție de stare

Din formula sa de definiție (6.10) $dS = dq_{rev}/T$ nu rezultă că entropia S este o funcție de stare. Pentru a demonstra acest fapt, trebuie să demonstrăm că (Figura 7.1):

$$\oint_{[\gamma]} \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad (7.1)$$

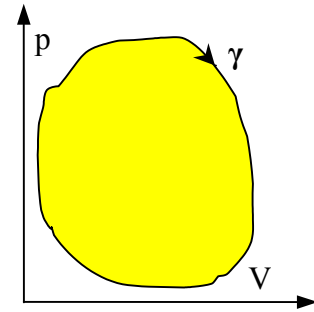


Figura 7.1: Proces reversibil

Fie un ciclu Carnot (Figura 7.2). Căldura cedată (q_c) și absorbită (q_a) se exprimă prin (5.39 și 5.41):

$$q_c = nRT_C \cdot \ln \frac{V_D}{V_C}; \quad q_a = nRT_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (7.2)$$

Variația de entropie pe traseul [ABCD] este:

$$\begin{aligned} \oint_{[ABCD]} \frac{dq_{rev}}{T} &= \int_{[AB]} \frac{dq_{rev}}{T} + \int_{[BC]} \frac{dq_{rev}}{T} + \int_{[CD]} \frac{dq_{rev}}{T} + \int_{[DA]} \frac{dq_{rev}}{T} \\ &= \frac{1}{T_A} \int_{[AB]} dq_{rev} + \int_{[BC]} \frac{0}{T} + \frac{1}{T_C} \int_{[CD]} dq_{rev} + \int_{[DA]} \frac{0}{T} \\ &= \frac{|q_a|}{T_A} - \frac{|q_c|}{T_C} \end{aligned} \quad (7.3)$$

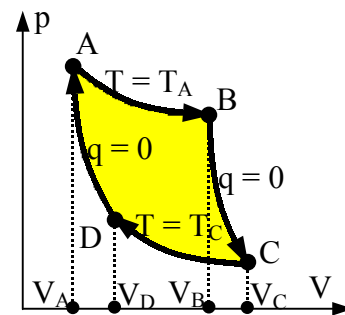


Figura 7.2: Ciclu Carnot

În calculul randamentului unei mașini Carnot (5.45) s-a văzut că $|q_a|/|q_c| = T_A/T_C$ așa încât:

$$\oint_{[ABCD]} \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{|q_a|}{T_A} - \frac{|q_c|}{T_C} = 0 \quad (7.4)$$

Fie acum cazul general al unui proces reversibil. Cum se poate observa din Figura 7.3, acesta poate fi descompus într-o serie de cicluri Carnot³⁶, astfel:

$$\oint_{[\gamma]} \frac{dq_{rev}}{T} = \sum_{\gamma_i} \oint_{[\gamma_i]} \frac{dq_{rev}}{T} = \sum_{\gamma_i} 0 = 0 \quad (7.5)$$

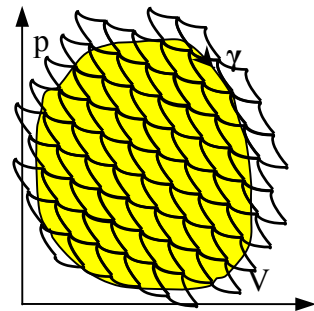


Figura 7.3: Descompunerea unui proces reversibil prin cicluri Carnot

Variația entropiei cu temperatura

Pentru un proces ce urmează calea [AB], ecuația ce exprimă variația entropiei (6.11) este:

$$\Delta S_{AB} = \int_{[AB]} \frac{dq_{rev}}{T} \quad (7.6)$$

și exprimă faptul că valoarea variației entropiei într-un proces oarecare între stările A și B se regăsește efectuând o transformare reversibilă între A și B și măsurând căldura necesară.

Relația (7.6) se poate exprima și astfel:

$$S(T_B) = S(T_A) + \int_{[AB]} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (7.7)$$

Relația (7.7) servește atunci când se cunoaște entropia la una din temperaturi (T_A) și se dorește a se obține entropia la altă temperatură (T_B).

Pentru procese la presiune constantă, $dq_{\text{rev}} = C_p dT$ și:

$$S_p(T_B) = S_p(T_A) + \int_{[AB]} \frac{C_p dT}{T} = S_p(T_A) + \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_p dT}{T} \quad (7.8)$$

iar pentru procese la volum constant $dq_{\text{rev}} = C_v dT$ și:

$$S_v(T_B) = S_v(T_A) + \int_{[AB]} \frac{C_v dT}{T} = S_v(T_A) + \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_v dT}{T} \quad (7.9)$$

Pentru C_p și C_v independente de temperatură:

$$S_p(T_B) = S_p(T_A) + C_p \cdot \ln \frac{T_B}{T_A}; S_v(T_B) = S_v(T_A) + C_v \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (7.10)$$

Ex.7.1. Calcularea variației de entropie. Să se calculeze variația de entropie când argonul la 25°C și 1 atm aflat într-un recipient cu volumul de 500 cm³ se dilată la 1000 cm³ și simultan se încălzește la 100 °C.

Rezolvare: întrucât S este funcție de stare, putem alege drumul cel mai convenabil pentru calculul variației de entropie. Fie $T_1 = 298$ K, $T_2 = 373$ K, $V_1 = 500$ cm³, $V_2 = 1000$ cm³ și $p_1 = 1$ atm. Se poate alege o transformare izotermă $[p_1, V_1, T_1] \rightarrow [p, V_2, T_1]$ urmată de o încălzire izocoră $[p, V_2, T_1] \rightarrow [p, V_2, T_2]$. Presupunând că argonul se comportă ca un gaz ideal, pentru primul proces variația de entropie este $\Delta S_T = nR \cdot \ln(V_2/V_1)$ iar pentru al doilea $\Delta S_V = nR \cdot \ln(T_2/T_1)$.

Variația totală de entropie este $\Delta S = \Delta S_T + \Delta S_V = nR \ln(V_2 T_2 / V_1 T_1) = 0.175$ JK⁻¹.

Ex.7.2. Să se calculeze variația de entropie când aceeași probă inițială se comprimă la 50 cm³ și se răcește la -25 °C. R: $[\Delta S = -0.44$ JK⁻¹].

Relația generală dintre C_p și C_v

Se exprimă diferența $C_p - C_v$ pe baza formulei de definiție a capacității calorice la presiune constantă (C_p) (4.37):

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - C_v \quad (7.11)$$

Se poate exprima entalpia prin relația sa de definiție (4.32), $H = U + pV$ și înlocuind în (7.11) se obține:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p - C_v \quad (7.12)$$

Se utilizează relația (5.17), ținând seama că $d(pV)_p = pdV$:

$$C_p - C_v = \alpha \pi_T V + C_v + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p - C_v = \alpha \pi_T V + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.13)$$

Se folosește relația (5.16):

$$C_p - C_v = \alpha \pi_T V + p \cdot V \cdot \alpha = \alpha(p + \pi_T)V \quad (7.14)$$

Se combină principiul I cu al II-lea, pentru a se obține pentru o transformare reversibilă următoarea relație:

$$\begin{aligned} dU &= dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}}; dw_{\text{rev}} = -pdV; dq_{\text{rev}} = TdS \Rightarrow \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned} \quad (7.15)$$

O observație foarte importantă este că valoarea dU este independentă de drum, deci independentă de faptul că transformarea este reversibilă sau nu, așa încât este adevărată pentru orice tip de transformare. Această ecuație se numește *ecuația fundamentală a termodinamicii*.

Așa cum în (5.5) a fost ales $U = U(V, T)$ alegem acum alte două variabile de stare independente care să caracterizeze starea unui sistem, S și V . Exprimăm funcția de stare U în raport cu acestea:

$$U = U(S, V) \quad (7.16)$$

În mod analog cu (5.8) se obține:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (7.17)$$

Prin simpla identificare de coeficienți în ecuațiile diferențiale (7.15) și (7.17) rezultă că la compoziție constantă ($n = \text{const.}$) avem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (7.18)$$

Deoarece U este funcție de stare, putem folosi relația (5.14) aplicată la (7.15) și obținem:

$$(Maxwell) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (7.19)$$

Analog se pot obține și următoarele relații *Maxwell*:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ (Maxwell) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \end{aligned} \quad (7.20)$$

Se calculează π_T definit în (5.9b), împărțind ecuația(7.17) la dV :

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (7.21)$$

Utilizând (7.20b) și (7.21) rezultă:

$$\pi_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \Rightarrow p + \pi_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (7.22)$$

Ecuația (7.22) este o *ecuație termodinamică de stare* (exprimă pe π_T în funcție de p și T); se aplică la orice substanță și în orice fază.

Substituind (7.22) în (7.14) și apoi din (5.21a) rezultă *expresia termodinamică*:

$$C_p - C_V = \alpha(p + \pi_T)V = \alpha VT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T} \quad (7.23)$$

Expresia (7.23) este universal valabilă pentru orice substanță. Rămâne să verificăm că ea se aplică și la gazul ideal. În capitolul 5, s-a calculat $\alpha = 1/T$ pentru gazul ideal în Ex.5.6. iar din relația (5.24) s-a calculat $\kappa_T = 1/p$. Introduse în (7.23),rezultă:

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T} = \alpha^2 \cdot VT \cdot \frac{1}{\kappa_T} = \left(\frac{1}{T} \right)^2 \cdot VT \cdot p = \frac{pV}{T} = nR \quad (7.24)$$

s-a regăsit relația Robert-Mayer³⁷ (4.41).

Ex.7.3. Evaluarea diferenței dintre C_p și C_V . Să se calculeze diferența dintre $C_{p,m}$ și $C_{V,m}$ pentru tetraclorometan (CCl_4) la 25 °C pentru care $C_{p,m} = 132 \text{ JKmol}^{-1}$. La această temperatură densitatea sa ρ este de 1.59 gcm^{-3} , coeficientul de dilatare α este $1.24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ iar cel de compresibilitate izotermă κ_T este $9.05 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$.

Rezolvare: se exprimă volumul molar V_m prin $V_m = M/\rho$.

Se calculează $\alpha^2 TM/\rho\kappa_T = 49.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Din valoarea $C_{p,m}$ se poate observa că diferența $C_{p,m} - C_{V,m}$ reprezintă 38% din $C_{p,m}$.

Ex.7.4. Să se calculeze $C_{p,m} - C_{V,m}$ pentru C_6H_6 ($\rho = 0.88 \text{ gcm}^{-3}$, $\alpha = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\kappa_T = 9.2 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$. R: $[45 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$.

Principiul III al termodinamicii

La $T = 0$ toată mișcarea termică este înghețată și într-un cristal perfect toate particulele sunt dispuse într-o aranjare uniformă, regulată. Absența dezordinii spațiale și mișcării termice face ca $S = 0$. Acest fapt este în acord cu formula Boltzmann (6.3), întrucât dacă $W = 1$ atunci $S = 0$. Chiar dacă $S \neq 0$ la $T = 0$, pentru o fază F a unei substanțe entropia sa $S_F(T)$ tinde la valoarea sa minimă, $S_F(0)$ așa cum se poate observa și din ecuația (6.15) sau (6.16):

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p^{(F)}(\tau)}{\tau} d\tau; C_p^{(F)}(\tau) \xrightarrow{\tau \rightarrow 0} a \cdot \tau^3; S(T) \rightarrow S(0) + \frac{aT^3}{3} \quad (7.25)$$

Acest fapt se poate exprima prin *teorema calorică a lui Nernst*:

$$(Nernst) \quad \Delta S \rightarrow 0 \text{ când } T \rightarrow 0 \quad (7.26)$$

adică variația de entropie care însoțește orice transformare fizică sau chimică tinde la 0 când entropia tinde la 0.

Formula Boltzmann (6.3) și teorema Nernst (7.26) pun bazele pentru *formularea Principiului III*³⁸:

$$(Principiul III) \quad \begin{array}{l} \text{Dacă entropia } S \text{ a fiecărui element în starea sa} \\ \text{cea mai stabilă la } T = 0 \text{ se ia } 0, \\ \text{atunci orice substanță are } S \geq 0 \text{ și } S = 0 \text{ pentru} \\ \text{substanțele perfect cristaline (inclusiv compuși).} \end{array} \quad (7.27)$$

De notat că valoarea $S = 0$ este aleasă convențional.

Potențialul chimic

Potențialul chimic μ al unei substanțe oarecare se definește ca fiind:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} \quad (7.28)$$

și arată modul în care variază energia Gibbs a unui sistem la adăugarea de substanță.

Pentru o substanță pură, $G = n \cdot G_m$ și

$$\mu = \left(\frac{\partial (nG_m)}{\partial n} \right)_{p,T} = G_m \quad (7.29)$$

adică pentru substanțele pure potențialul chimic este același cu energia molară Gibbs G_m .

Ex.7.5. Care este variația potențialului chimic al unui lichid pur când se evaporă la punctul său de fierbere? Rezolvare: $d\mu = dG_m = (\partial G_m / \partial n) dn = 0 \cdot dn = 0$.

Ex.7.6. Calcularea variației potențialului chimic. Să se calculeze variația potențialului chimic pentru evaporarea apei la 1 bar și 25 °C. Se dau $\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, g) = -228.57 \text{ kJmol}^{-1}$ și $\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -237.13 \text{ kJmol}^{-1}$.

Rezolvare: se consideră transformarea $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$. Folosind (9.38), $\Delta G_m = \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, l) = 8.56 \text{ kJmol}^{-1} = \mu_g^0(\text{H}_2\text{O}) - \mu_l^0(\text{H}_2\text{O})$.

Observație: Rezultatul este în concordanță cu observația experimentală că vaporii de apă sunt mai activi chimic decât apa lichidă: $\mu_g^0(\text{H}_2\text{O}) - \mu_l^0(\text{H}_2\text{O}) > 0$.

Diferențiind acum G (6.24) și H (4.32) și ținând seama de (7.15) obținem³⁹:

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ dH &= dU + pdV + Vdp \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned} \quad (7.30)$$

unde (7.30c) este adevărată în absența lucrului de neexpansiune $w_{n,rev}$.

În aceeași ipoteză, urmează:

$$dG = Vdp - SdT \quad (7.31)$$

Dacă considerăm $G = G(p,T)$ atunci (G funcție de stare):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (7.32)$$

Fie un sistem deschis (poate varia compoziția) în care avem un amestec binar (1,2).
Expresia lui dG este dată de:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} \cdot dn_2 \quad (7.33)$$

Ținând seama de (7.32b) și (7.32c), precum și de (7.28), pentru n_1 și n_2 , avem:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (7.34)$$

La cazul general, cu J componenți, ecuația (7.34) devine:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (7.35)$$

Aceasta este *ecuația fundamentală a termodinamicii chimice*.⁴⁰

La presiune și temperatură constante:

$$dG_{p,T} = \sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (7.36)$$

Dacă se pleacă de la relațiile (7.30) și ecuația (7.35) se mai obține:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (7.37)$$

care reprezintă generalizarea ecuației fundamentale a termodinamicii (7.15) precum și:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{j \in J} \mu_j dn_j; \quad dA = -pdV - SdT + \sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (7.38)$$

Relațiile (7.35), (7.37) și (7.38) exprimă dependența funcțiilor de stare U , H , A și G de compoziție.

8. Dinamica și echilibrul tranzițiilor de fază

Diagrame de fază

Cele mai simple aplicații ale termodinamicii la sisteme importante din punct de vedere chimic sunt tratarea tranzițiilor de fază pe care le suferă substanțele pure. Se va arăta că o diagramă de fază este un grafic al domeniilor de presiune și temperatură în care faza unei substanțe este cea mai stabilă (adică are energia *Gibbs* minimă).

Reamintim că sensul proceselor spontane decurge din tendința sistemului și a mediului său de a se transforma în sensul unei entropii *totale* mai mari.

O *fază* a unei substanțe este o formă de materie complet uniformă atât în compoziție cât și în starea fizică. Avem fază solidă, lichidă, gazoasă, dar avem și diferite faze solide (fosforul alb și fosforul roșu, diamantul și grafitul).

O *tranziție de fază* este conversia spontană a unei faze în alta și are loc la o temperatură caracteristică pentru o presiune dată. Astfel, gheața este faza stabilă a apei sub 0°C iar peste 0°C lichidul este mai stabil. Aceasta arată că *potențialul chimic* al gheții este mai mic decât cel al apei lichide și notăm: $\mu(s) < \mu(l)$ la $t^\circ\text{C} < 0^\circ\text{C}$ și $\mu(s) > \mu(l)$ la $t^\circ\text{C} > 0^\circ\text{C}$.

Temperatura de tranziție este temperatura la care cele două potențiale chimice corespund:

$$\mu(s) = \mu(l), t_{\text{tranziție}} \quad (8.1)$$

Figura 8.1 reprezintă dependența schematică de temperatură a potențialului chimic al fazelor solidă, lichidă și gazoasă ale unei substanțe. În practică liniile sunt curbe. Faza cu potențialul chimic cel mai mic la o temperatură este faza cea mai stabilă la acea temperatură. Temperaturile de tranziție, adică temperaturile de topire și de fierbere sunt temperaturile la care potențialele chimice sunt egale.

La temperaturi și presiuni normale potențialul chimic al grafitului este mai mic decât al diamantului, deci există o tendință termodinamică de conversie a diamantului în grafit.

Pentru ca această tranziție să se producă, atomii de C trebuie să-și schimbe locurile, proces extrem de lent într-un solid, cu excepția temperaturilor ridicate. Viteza atingerii echilibrului este o problemă de *cinetică*.

Fazele instabile termodinamic, dar care persistă pentru că tranziția este împiedicată cinetic se numesc *faze metastabile*.

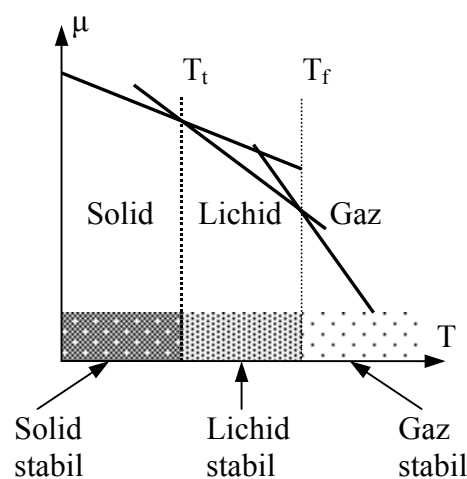


Figura 8.1: Dependența potențialului chimic de temperatură în cele 3 faze

Diagrama de fază a unei substanțe indică regiunile de presiune și temperatură în care diferitele faze sunt stabile termodinamic.⁴¹

Frontierele între regiuni, *frontierele de fază*, arată valorile p și T la care două faze coexistă în echilibru. *Frontiera de fază lichid-vapori* este o curbă a presiunii de vapori a lichidului în funcție de temperatură. *Frontiera de fază solid-vapori* este o curbă a presiunii de vapori la sublimare în funcție de temperatură.

În Figura 8.2 se prezintă o diagramă de fază; sunt indicate regiunile de presiune și temperatură la care este stabil solidul, lichidul și/sau gazul.

Presiunea vaporilor în echilibru cu faza sa condensată la o temperatură specificată se numește presiune de vapori a substanței la acea temperatură.

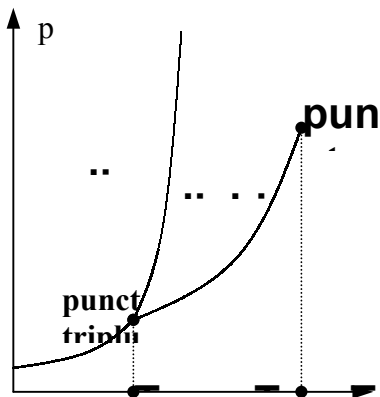


Figura 8.2: Schema unei diagrame de fază

Fie un lichid sau solid închis într-un recipient. Acesta se află în echilibru cu vaporii săi din recipient.

Figura 8.3 arată evoluția densității fazei de vapori cu creșterea presiunii. Scăderea cantității de fază condensată este rezultatul transformării acesteia în vapori.

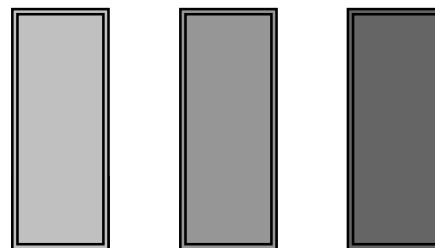


Figura 8.3: Evoluția unui sistem închis către starea critică

Condiția de evaporare *liberă* (în atmosferă sau în sistem controlat) se numește fierbere. Temperatura la care presiunea de vapori a unui lichid este egală cu presiunea externă se numește *temperatură de fierbere* (la acea presiune).

Pentru cazul special al presiunii de 1 atm se numește *punct de fierbere* T_f . Dacă fenomenul are loc la 1 bar atunci se numește punct de fierbere standard.

Punctul normal de fierbere al apei este de 100°C iar punctul său standard de fierbere este de 99.6°C.

Când un lichid se încălzește într-un vas închis, ca în figura anterioară, nu are loc fierbere, doar evaporare. În același timp, densitatea lichidului scade ca urmare a dilatării sale. Se ajunge la un stadiu în care presiunea vaporilor este egală cu cea a lichidului rămas și suprafața între cele două faze dispare. Această temperatură se numește *temperatură critică* T_c pe care am întâlnit-o și la gazele reale. Presiunea de vapori corespunzătoare se numește *presiune critică* p_c .

În mod analog, temperatura la care, sub o presiune dată, lichidul și solidul coexistă în echilibru se numește *temperatură de topire*. Întrucât o substanță se topește la exact aceeași temperatură la care se solidifică, temperatura de topire este aceeași cu *temperatura de solidificare*.

Temperatura de solidificare la presiunea de 1 atm = *punct normal de solidificare* T_t .

Temperatura de solidificare la presiunea de 1 bar = *punct standard de solidificare*.

Există un set de condiții în care toate cele trei faze coexistă simultan în echilibru. Acesta reprezintă *punctul triplu*. Localizarea punctului triplu al unei substanțe pure este în afara controlului nostru. Punctul triplu al apei este situat la 273.16K și 611 Pa iar cele trei faze ale apei nu mai coexistă în echilibru la nici o altă pereche de presiune și temperatură.

Pe această *invarianță* a punctului triplu se bazează folosirea sa în definirea scalei termodinamice de temperatură.

Diagrama de fază a apei

Observații referitoare diagramei de fază a apei (Figura 8.4):

1. Linia solid-lichid arată că sunt necesare presiuni enorme pentru a produce modificări semnificative.

2. Linia are o pantă negativă până la 2 kbar – temperatura de topire scade cu creșterea presiunii.

3. Motivul pentru această comportare neobișnuită este scăderea de volum care are loc la topire și deci creșterea presiunii favorizează trecerea solidului în lichid.

4. Scăderea de volum este datorată structurii moleculare foarte

afânate a gheții: moleculele sunt menținute la distanță (ca și împreună) prin legăturile de hidrogen dintre ele. Structura se distruge parțial la topire și lichidul este mai dens decât solidul.

5. La presiuni mari, devin stabile diferite forme de gheață, întrucât legăturile dintre molecule sunt modificate de tensiune.

6. Unele dintre aceste faze se topesc la temperaturi ridicate (numite gheață 1, gheață 2, gheață 3, gheață 5, gheață 6).

7. Gheața 4 a fost reconsiderată ca o altă fază lichidă, numită poliapă.

8. Gheața 7 se topește la 100°C, dar există numai peste 25kbar.

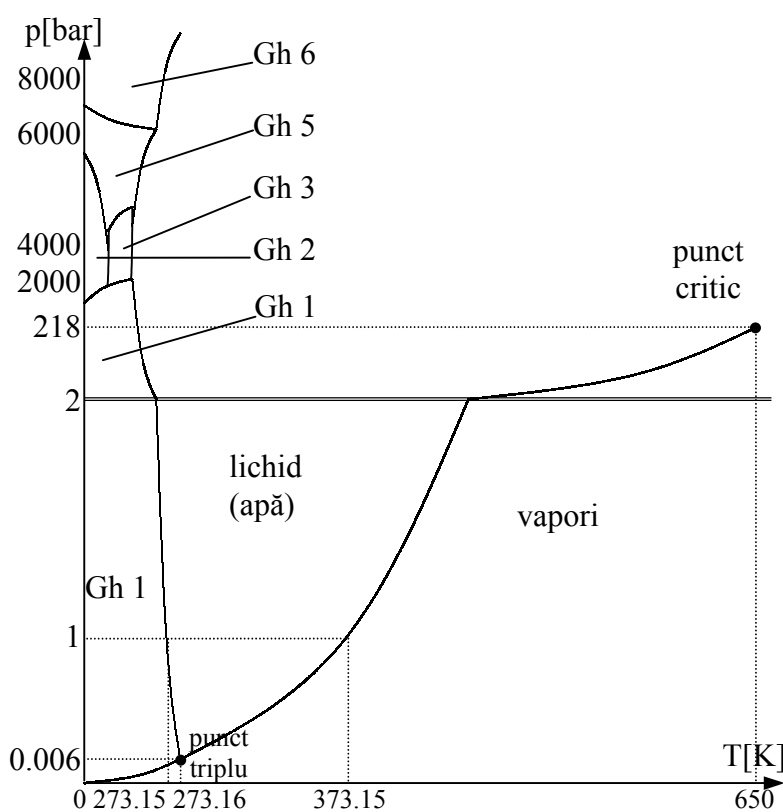


Figura 8.4: Diagrama de fază a apei

9. Mai există încă 5 puncte triple în diagramă în afară de cel în care coexistă gheața cu lichidul și vaporii. Fiecare are loc însă la presiuni și temperaturi fixe, bine definite.

Diagrama de fază a dioxidului de carbon

Diagrama de fază a dioxidului de carbon^{42,43} este prezentată în Figura 8.5. Valorile pentru temperaturile și presiunile caracteristice pentru CO₂ sunt:

$T_f = 194.7\text{K}$; $T_3 = 216.8\text{K}$; $T_c = 304.2\text{K}$; $p_t = 1\text{atm}$; $p_3 = 5.11\text{atm}$; $p(298\text{K}, l+g) = 67\text{atm}$; $p_c = 72.8\text{atm}$.

unde: $p(298\text{K}, l+g)$ este presiunea corespunzătoare echilibrului fazelor lichidă și gazoasă la 298 K. Această presiune servește la calculele de rezistență ale buteliilor de dioxid de carbon.

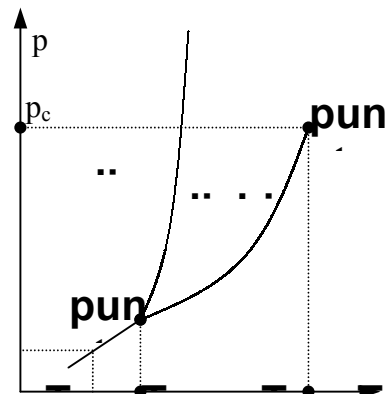


Figura 8.5: Diagrama de fază a CO₂

Dioxidul de carbon supercritic ($p > p_c$ și $T > T_c$) folosește ca fază mobilă în cromatografia cu fluid supercritic; se separă astfel lipide și fosfolipide din amestec, alcani, alchene și arene din uleiuri combustibile. Cu același dioxid de carbon supercritic se extrage cofeina din boabele de cafea verde, în procesul tehnologic de decofeinizare.

Diagrama de fază a carbonului

În Figura 8.6 se prezintă schematic diagrama de faze a carbonului. Cum se poate observa, lipsesc din aceasta faza solidă fulerenă (C₆₀) și faza gazoasă. Motivul este dificultatea obținerii datelor pentru aceste faze. Se observă temperaturile și presiunile foarte mari la care se obține forma lichidă. Se observă modalitatea de transformare spontană a grafitului în diamant, și anume asigurarea condițiilor de presiune și temperatură peste curba de tranziție de fază. Viteza de transformare este însă mică și devine semnificativă doar în apropierea punctului triplu. Din acest motiv, la fabricarea industrială a diamantului se folosesc catalizatori metalici (Ni topit) sau controlul cinetic al reacției de descompunere a CH₄.

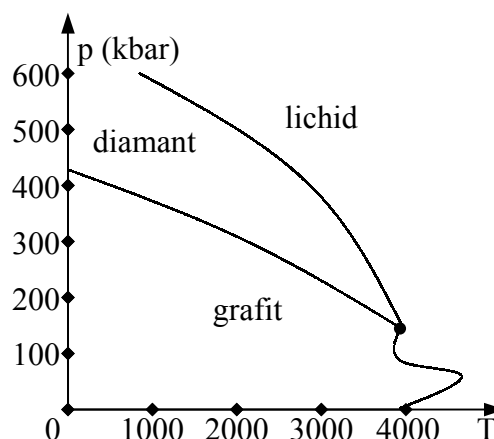


Figura 8.6: Diagrama de fază a carbonului

Stabilitatea fazelor și tranziții de fază

Dintre toate fazele unei substanțe, cea mai stabilă este faza cu potențialul chimic cel mai mic. Fie un proces de tranziție de fază ca cel reprezentat în Figura 8.7.⁴⁴ Fie n_1 numărul de moli din faza F_1 și n_2 numărul de moli din faza F_2 . Dacă potențialele chimice ale celor două faze sunt μ_1 și μ_2 atunci energiile Gibbs ale celor două faze și ale sistemului sunt:

$$G_1 = \mu_1 \cdot n_1, G_2 = \mu_2 \cdot n_2, G = G_1 + G_2 = \mu_1 \cdot n_1 + \mu_2 \cdot n_2 \quad (8.2)$$

Dacă o cantitate de substanță dn trece din faza F_1 în faza F_2 , atunci:

$$dG_1 = -\mu_1 \cdot dn, dG_2 = \mu_2 \cdot dn, dG = dG_1 + dG_2 = dn \cdot (\mu_2 - \mu_1) \quad (8.3)$$

Pentru un sistem izolat: $dG = d(H - TS) = 0$. Deoarece dn și $(\mu_2 - \mu_1)$ sunt variabile independente, trebuie ca la echilibru:

$$dn = 0; \mu_2 - \mu_1 = 0 \quad (8.4)$$

La echilibru potențialele chimice ale celor două faze coincid: $\mu_2 = \mu_1$.

La echilibru, potențialul chimic al unei substanțe este același în toată proba, indiferent de numărul fazelor prezente.

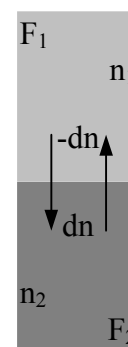


Figura 8.7: Echilibru de faze

Deplasarea echilibrului de faze

Dependența de temperatură a energiei Gibbs la presiune constantă este:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (8.5)$$

așa încât pentru o substanță pură se poate scrie $G = \mu \cdot n$ și:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{n} \quad (8.6)$$

Relația (8.6) exprimă dependența potențialului chimic de temperatură la presiune constantă. Ea arată că odată cu creșterea temperaturii ($S > 0$), potențialul chimic scade.

După cum s-a discutat anterior, panta fazei lichide este mai abruptă decât panta fazei solide și mai puțin abruptă decât panta fazei gazoase (Figura 8.8). În mod similar cu (8.5) și (8.6), avem:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{n} \quad (8.7)$$

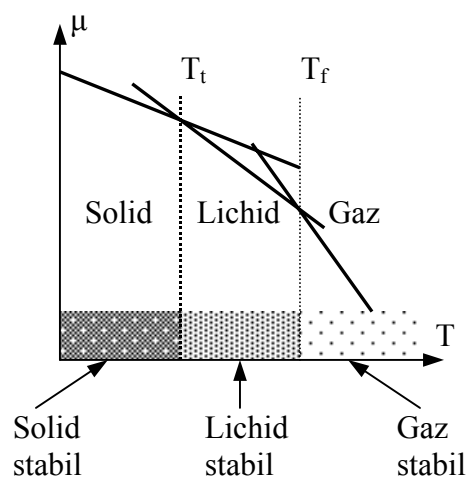


Figura 8.8: Potențial chimic vs fază și temperatură

Relația (8.7) exprimă dependența potențialului chimic de presiune la temperatură constantă. Ea arată că odată cu creșterea presiunii (volumul $V > 0$), potențialul chimic crește. În majoritatea cazurilor (cu excepția apei) $V(s) < V(l)$ și deci potențialul chimic variază mai rapid în fază lichidă decât solidă. La fel, $V(l) < V(g)$ și potențialul chimic variază mai rapid în fază gazoasă decât lichidă (Figura 8.9).

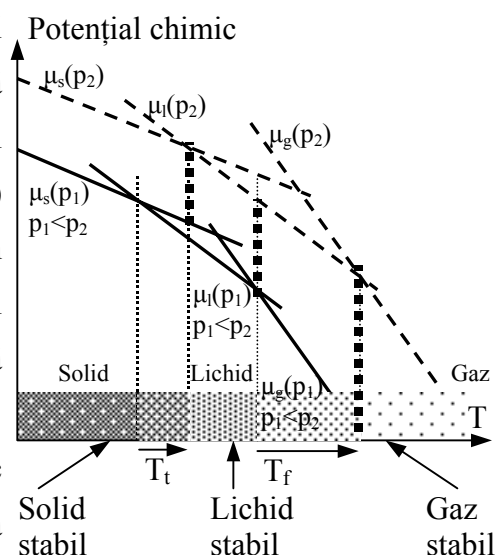


Figura 8.9: Potențial chimic vs fază, presiune și temperatură

Ex.8.1. Să se calculeze efectul asupra potențialului chimic la creșterea presiunii de la 1 bar la 2 bar asupra gheții și a apei la 0°C . Densitatea gheții este de $0.917 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, iar aceea a apei lichide este de $0.999 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ în aceste condiții.

Rezolvare: Din ec. (8.7), la diferențe finite, $\Delta\mu = \frac{V}{n} \cdot \Delta p = V_m \cdot \Delta p$. Volumul molar V_m se obține din masa molară M și densitate: $V_m = M/\rho$.

Rezultă:

$$V_m(\text{H}_2\text{O},s) = M/\rho_s; V_m(\text{H}_2\text{O},l) = M/\rho_l; \Delta\mu(\text{H}_2\text{O},s) = \Delta p \cdot M/\rho_s; \Delta\mu(\text{H}_2\text{O},l) = \Delta p \cdot M/\rho_l$$

În urma calculului: $\Delta\mu(\text{H}_2\text{O},s) = 1.97 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta\mu(\text{H}_2\text{O},l) = 1.80 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Se observă că potențialul chimic al apei variază mai puțin decât cel al gheții și dacă la presiunea de 1 bar ele sunt în echilibru atunci cu creșterea presiunii la 2 bar va exista o tendință de topire a gheții. Cantitatea topită va corespunde lucrului mecanic transmis sistemului pentru creșterea de presiune de la 1 bar la 2 bar.

Ex.8.2. Să se calculeze efectul asupra potențialului chimic la creșterea de presiune cu 1 bar asupra unui lichid și a unui solid cu masa molară de 44 g/mol , care sunt în echilibru, cu densitățile de $2.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ și respectiv $2.50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Rezolvare: se aplică aceleași formule de calcul.

R.: $\Delta\mu(X,l) = 1.87 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta\mu(X,s) = 1.76 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; se formează solidul.

Curbele de echilibru între faze

Fie două faze F_1 și F_2 ale unei substanțe pure în echilibru la o presiune și temperatură date. Atunci $\mu(F_1,p,T) = \mu(F_2,p,T)$. Fie acum o variație infinitezimală a lui p și a lui T astfel încât cele două faze să rămână în echilibru (în acest caz deplasarea se face pe drumul descris de curba de echilibru de faze). De aici rezultă că: $d\mu(F_1,p,T) = d\mu(F_2,p,T)$.

Folosind ecuațiile (8.6) și (8.7), diferențiala totală a lui μ se poate scrie:

$$d\mu = d\mu_p + d\mu_T = -S_m \cdot dT + V_m \cdot dp \quad (8.8)$$

Dacă scriem această ecuație pentru cele două faze, și egalăm, obținem:

$$d\mu(F_1) = -S_m(F_1)dT + V_m(F_1)dp = -S_m(F_2)dT + V_m(F_2)dp = d\mu(F_2) \quad (8.9)$$

de unde rezultă *ecuația Clapeyron*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(F_2) - S_m(F_1)}{V_m(F_2) - V_m(F_1)} = \frac{\Delta S_m(F_1, F_2)}{\Delta V_m(F_1, F_2)} \quad (8.10)$$

Echilibrul solid - lichid

De la studiul principiului I și II se știe că topirea este însoțită de o variație molară de entalpie $\Delta_{top}H$ și de o variație de entropie $\Delta_{top}H/T$. Introducem în (8.10) și obținem:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{top}H}{T\Delta_{top}V} \quad (8.11)$$

Entalpia de topire este pozitivă (excepție doar ^3He); variația de volum este pozitivă și mică (excepție H_2O). Pe un interval suficient de mic, $\Delta_{top}H/\Delta_{top}V$ nu variază semnificativ și integrând obținem *ecuația lui James Thompson*:

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{top}H}{\Delta_{top}V} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (8.12)$$

Pentru variații mici ale temperaturii, logaritmul se aproximează prin $(T_2 - T_1)/T_1$:

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{top}H}{T_1\Delta_{top}V} \cdot (T_2 - T_1) \quad (8.13)$$

Ex.8.3. Să se construiască curba de echilibru gheață – lichid pentru apă la temperaturi între -1°C și 0°C dacă $\Delta_{top}H(\text{H}_2\text{O}) = 6.008 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ și $\Delta_{top}V(\text{H}_2\text{O}) = -1.7 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

Rezolvare: $p = 1 - 3.53 \cdot 10^4 \cdot \ln(T/273.15\text{K})$. Pentru grafic luăm câteva valori:

t($^\circ\text{C}$)	-1.0	-0.8	-0.6	-0.4	-0.2	0.0
p(bar)	130	105	79	53	27	1.0

Ex.8.4. Pentru cazul din Ex.8.3., să se calculeze temperatura de topire a gheții la 1.5 kbar.

Rezolvare: se rescrie ecuația obținută în Ex.8.3. cu temperatura în funcție de presiune:

$$T = 273.15 \cdot e^{\frac{1-p}{3.53 \cdot 10^4}} = 262\text{K} = -11^\circ\text{C}.$$

Echilibrul lichid-vapori

Analog cu (8.11) se obține:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta_{vap}V} \quad (8.14)$$

unde dp/dT este pozitiv, dar mult mai mic decât pentru echilibrul solid-lichid.

În acest caz, parametrul relativ constant este $\Delta_{vap}S = \Delta_{vap}H/T \approx 85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ și se numește *constantă lui Trouton*, c_T :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_T}{\Delta_{\text{vap}} V} \quad (8.15)$$

De asemenea, $\Delta_{\text{vap}} V$ se poate aproxima prin $V_m(\text{g})$ ($V_m(\text{l}) \ll V_m(\text{g})$).

Ex.8.5. Să se calculeze creșterea punctului de fierbere la o substanță aflată la temperatura camerei ($t = 25^\circ\text{C}$) și presiune normală ($p = 1 \text{ atm}$).

Rezolvare: volumul molar V_m al unui gaz ideal în condițiile date (se calculează din volumul molar în condiții normale) este $\sim 25 \text{ l/mol}$.

Se calculează dp/dT din (8.15), și se obține $0.034 \text{ atm}\cdot\text{K}^{-1}$; $dT/dp = 30 \text{ K atm}^{-1}$. Pentru $\Delta p = 0.1 \text{ atm} \Rightarrow \Delta T = 3 \text{ K}$.

Ex.8.6. Să se calculeze dT/dp pentru apă la *punctul normal de fierbere*.

Rezolvare: $V_m(\text{g}) = RT/p \Rightarrow dT/dp = p/RTc_T = 28 \text{ K}\cdot\text{atm}^{-1}$.

Cele două aproximații folosite în cazul echilibrului lichid/gaz, transformă ecuația exactă Clapeyron în *ecuația aproximativă Clausius-Clapeyron*:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} \quad (8.16)$$

care se poate integra presupunând $\Delta_{\text{vap}} H$ independentă de temperatură.

$$p_2 = p_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (8.17)$$

Observație: Ecuațiile (8.15-8.17) nu se aplică peste temperatura critică T_c unde lichidul nu există.

Ex.8.7. Să se construiască curba presiunii de vapori a apei între -5°C și 100°C folosind două aproximații: una la 273 K și temperaturi apropiate ($\Delta_{\text{vap}} H(6.11 \text{ mbar}) = 45.05 \text{ kJ mol}^{-1}$) și alta la 373 K și temperaturi apropiate ($\Delta_{\text{vap}} H(1.01 \text{ barr}) = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Rezolvare: Folosim prima aproximație pentru valori ale temperaturii de la -5°C la 47°C și a doua aproximație pentru valori de la 48°C la 100°C :

$$p = 6.11 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{45.05 \cdot 10^3}{8.31451} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273}\right)\right), p = 1.01 \cdot \exp\left(-\frac{40.66 \cdot 10^3}{8.31451} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)\right)$$

Se înlocuiesc valorile și se întocmește tabelul 8.1.

Tabelul 8.1: Valori calculate ale presiunii funcție de temperatură la presiunea de vapori a apei

t(°C)	-5	0	5	10	20	30	70	80	90	100
p(atm)	0.004	0.006	0.009	0.012	0.024	0.044	0.32	0.48	0.70	1.00

Ex.8.8. Folosind ecuația (8.17) și valorile din Ex.8.7. să se calculeze *punctul de fierbere standard* al apei din punctul său normal de fierbere. R.: $[99.6^\circ\text{C}]$.

Echilibrul solid-vapori

Analog cu (8.14-8.17) se obține:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{RT^2}, p_2 = p_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (8.18)$$

Ex.8.9. Să se construiască curba de echilibru gheață-vapori pe domeniul (-10°C , $+5^\circ\text{C}$) știind că la 273K , $\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = +45.05 \text{ kJmol}^{-1}$ și $\Delta_{\text{top}}H(\text{H}_2\text{O}) = +6.01 \text{ kJmol}^{-1}$. Se va lua ca punct de pornire punctul triplu ($p_3 = 6.11 \text{ mbar}$).

Rezolvare: se folosește $\Delta_{\text{sub}}H(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{top}}H(\text{H}_2\text{O})$. Rezultă:

Tabelul 8.2: Valori calculate ale presiunii funcție de temperatură la presiunea de vapori a apei

t($^\circ\text{C}$)	-10	-5	0	5
p(atm)	0.003	0.004	0.006	0.09

Faze, componenți și grade de libertate

Numărul de faze al unui sistem îl notăm cu P.

Sisteme formate dintr-o singură fază ($P = 1$) sunt: un gaz sau un amestec gazos, un cristal, două lichide total miscibile, gheața, o bucată întreagă de material solid sau fărâmițată în bucăți mai mici.

Sisteme cu două faze ($P = 2$) sunt: gheața cu apă, staniu topit în amestec cu staniu solid.

Sisteme cu mai multe faze: carbonatul de calciu în descompunere termică ($P = 3$: $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$).

Un aliaj a două metale este monofazic ($P = 1$) dacă metalele sunt miscibile și bifazic ($P = 2$) dacă metalele sunt nemiscibile.

Un *constituent* al unui sistem este o specie chimică (ion sau moleculă) prezentă în acesta. Un amestec de etanol+apă are doi constituenți.

Un *component* al unui sistem este un constituent chimic independent al sistemului.

Numărul de componenți C este numărul minim de specii independente necesare pentru a defini compoziția *tuturor fazelor* existente în sistem. De aici rezultă că dacă nu au loc reacții chimice, numărul de componenți este egal cu numărul de constituenți.

În cazul $\text{CaCO}_3(\text{F1,s})$, $\text{CaO}(\text{F2,s})$, $\text{CO}_2(\text{F3,g})$ avem 3 constituenți și 2 componenți (CaO și CO_2).

Ex.8.10. Câți componenți sunt prezenți într-un sistem în care are loc descompunerea termică a clorurii de amoniu?

Rezolvare: descompunerea decurge după reacția: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{F1,s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{F2,g}) + \text{HCl}(\text{F3,g})$

Deoarece în ambele faze NH_3 și HCl au raport stoichiometric 1:1, constituția fiecărei faze poate fi definită de un singur component ($\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$). Există deci un singur component ($C = 1$) în sistem.

Ex.8.11. Să se stabilească numărul de componenți din următoarele sisteme:

(a) apa în condițiile în care e posibilă ionizarea sa ($\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$);

(b) soluție apoasă de acid acetic; (c) carbonat de magneziu în echilibru cu CO_2 .

R.: (a):1, (b):2, (c):2.

Varianța F a unui sistem este dată de numărul de variabile intensive care pot varia independent fără a perturba numărul de faze în echilibru.

Într-un sistem monocomponent monofazic ($C = 1, P = 1$) presiunea și temperatura pot fi variate independent fără a schimba numărul de faze $\Rightarrow F = 2$. Un astfel de sistem este bivariant (are 2 grade de libertate).

Dacă două faze sunt în echilibru atunci la o variație de temperatură este necesară o variație dată de curba de tranziție de fază pentru a păstra echilibrul fazelor, deci $F = 1$.

Evident, punctul triplu are $F = 0$.

Legea fazelor

Legea fazelor exprimă relația generală între varianța F , numărul de componenți C și numărul de faze la echilibru P (Figura 8.10), stabilită de Gibbs:

$$F = C - P + 2 \quad (8.19)$$

Demonstrație: Fie Q numărul de variabile intensive independente care descriu starea unei faze. Starea fizică se descrie prin doi parametri (de obicei presiunea p și temperatura T). Starea chimică se descrie prin $(C-1)$ componenți (de obicei fracțiile molare):

$$x_1 + x_2 + \dots + x_{c-1} + x_c = 1; \text{ C-1 variabile independente} \quad (8.20)$$

Pentru o fază, $Q = 2 + (C-1)$. Pentru P faze (presiunea și temperatura este aceeași la echilibru), $Q = 2 + P(C-1)$. Nu toate aceste variabile sunt independente; la echilibru avem același potențial chimic în toate fazele pentru toți componenții:

$$\mu(F_1, C_i) = \dots = \mu(F_P, C_i), \quad i = 1 \dots C \quad (8.21)$$

deci $(P-1)C$ ecuații. De aici:

$$F = Q - (P-1)C = 2 + (C-1)P - (P-1)C = 2 + C - P$$

Sisteme monocomponente ($C = 1$): legea fazelor (8.19) este $F = 3 - P$

Cum varianța F este un număr nenegativ $F \geq 0 \Rightarrow P \leq 3$: există cel mult 3 faze în echilibru.

Sisteme cu doi componenți ($C = 2$): legea fazelor (8.19) este $F = 4 - P$; variabilele observabile sunt $p, T, x_1(F_1), x_1(F_2), x_2(F_1), x_2(F_2)$; independente pot fi doar 4; acestea pot fi $p, T, x_1(F_1), x_1(F_2)$ deoarece $x_1 + x_2 = 1$.

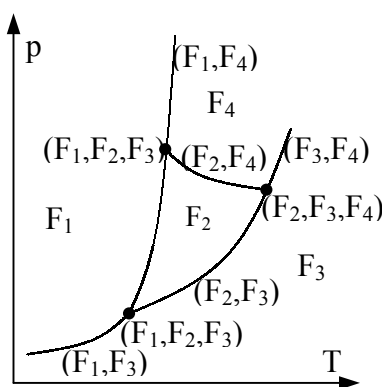


Figura 8.10: Faze într-o diagramă de fază

Sisteme cu trei componenți (C = 3)

Legea fazelor este: $F = 5 - P$, deci variația maximă este 4. Pentru T și p constante, rămân 2 grade de libertate, ce reprezintă fracțiile molare a 2 componenți. Un mod de reprezentare a variației echilibrului de fază cu compoziția unui sistem ternar este folosirea unei diagrame Snyder, ca în Figura 8.11. Fraecțiile molare ale celor 3 componenți satisfac relația: $x_A + x_B + x_C = 1$.

Fiecare din laturile triunghiului reprezintă compoziția unui amestec binar, în timp ce interiorul triunghiului definește amestecuri ternare. Punctul marcat pe Figura 8.11 reprezintă un amestec ternar în care $x_A = 0.2$, $x_B = 0.4$ și $x_C = 0.4$.

Ex.8.12. Să se marcheze și apoi să se unească printr-o curbă următoarele puncte obținute experimental pentru miscibilitatea a 3 lichide A, B, și C, (x_A, x_B, x_C):

(.0, .0, 1.), (.1, .2, .7), (.2, .3, .5), (.3, .3, .4, .3), (.4, .5, .1), (.5, .5, .0).

Rezolvare: diagrama obținută are forma din Figura 8.12.

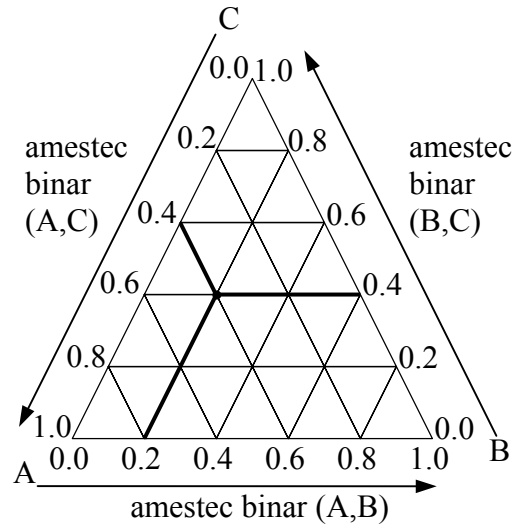


Figura 8.11: Triunghiul Snyder pentru amestecuri ternare

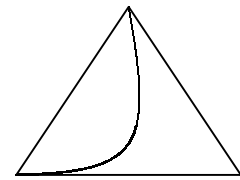


Figura 8.12: Curbă de miscibilitate în Δ Snyder

Legea lui Raoult

Legea lui Raoult⁴⁵ descrie legătura între presiunile parțiale de vapori a unei soluții ideale. Fie F_1 o fază de vapori și F_2 o fază lichidă (Figura 8.13).

Atunci:

$$p_1(F_1) = x_1(F_2) \cdot p_{01}, \quad p_2(F_2) = x_2(F_2) \cdot p_{02},$$

$$p = p_1(F_1) + p_2(F_1) = p_{02} + (p_{01} - p_{02}) \cdot x_1(F_1)$$

Din ecuațiile de mai sus rezultă că presiunea amestecului de vapori variază liniar cu compoziția de la p_{01} (presiunea de vapori a primului component dacă s-ar afla singur în întreg volumul, când $x_1 = 1$) la p_{02} (pt. $x_1 = 0$).

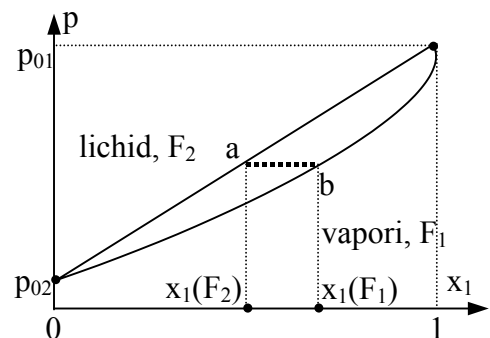


Figura 8.13: Legea Raoult

Ținând seama și de echilibrul ce se stabilește în lichid, o diagramă ce reprezintă amestecul în funcție de compoziția acestuia se prezintă ca în Figura 8.13.

Legea Dalton dă presiunile parțiale în funcție de fracțiile molare și presiunea p:

$$p_1(F_1) = x_1(F_1) \cdot p; \quad p_2(F_1) = x_2(F_1) \cdot p \tag{8.22}$$

Legea Dalton se poate combina cu legea Raoult obținându-se:

$$p = \frac{p_{01}p_{02}}{p_{01} + (p_{02} - p_{01}) \cdot x_1(F_1)} \quad (8.23)$$

care se poate reprezenta grafic (Figura 8.14), și după cum se observă este chiar dependența schematizată din Figura 8.13.

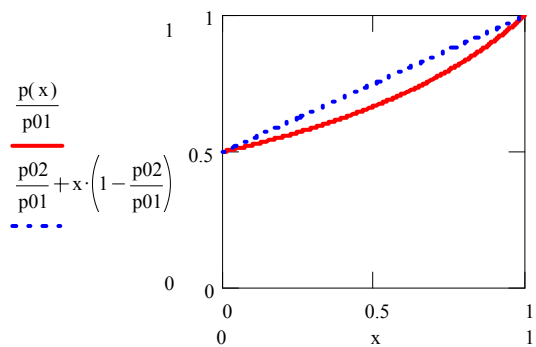


Figura 8.14: Legea Raoult pentru $p_{01} = 2 \cdot p_{02}$

9. Cinetica chimică

Echilibrul chimic

Cinetica chimică se ocupă cu studiul vitezelor de reacție. Cu ajutorul instrumentelor cineticii chimice se efectuează preziceri asupra timpului necesar pentru ca un amestec de reacție să ajungă în apropiere de echilibru.

În unele cazuri concentrația produșilor este cu mult mai mare (două trei ordine de mărime) decât concentrația reactanților netransformați din amestecul final. În acest caz se spune că reacția este *completă*. În alte cazuri, numeroase, amestecul final de echilibru are concentrații apreciabile atât de reactanți cât și de produși.

Energia Gibbs poate fi folosită pentru a prevedea compoziția de echilibru în orice condiții. Este foarte important, cu precădere în industrie, ca instalațiile în care se desfășoară reacții chimice să fie astfel construite încât, din punct de vedere economic, să *maximizeze randamentele de obținere a produșilor și să minimizeze costurile de obținere*. Cele mai des folosite variabile pentru aceste funcții sunt presiunea și temperatura:

$$\eta_{\text{produși}} = \eta(p, T) = \max.; \text{Cost}_{\text{reacție}} = \text{Cost}(p, T) = \min. \quad (9.1)$$

Termodinamica dă o rețetă foarte exactă a dependenței raportului la echilibru și implicit a randamentului de presiune și temperatură.

După cum s-a văzut și la tranzițiile de fază, echilibrul este caracterizat de egalitatea potențialelor chimice ale tuturor fazelor.

Fie cazul $A \leftrightarrow B$ (ex. pentan \leftrightarrow 2-metilbutan). Presupunem că o cantitate dn de substanță A se transformă în B. Se poate scrie: $dn_A = -dn$; $dn_B = dn$. Funcția $n = n(t)$ se numește *avansarea reacției* și caracterizează desfășurarea reacției. Astfel, avem $n(0) = 0$ (nu există substanță A transformată în B). La momentul t_0 la care $n(t_0) = 1$ avem 1 mol de A transformat în 1 mol de B.

Ca și la tranzițiile de fază, variația energiei Gibbs corespunzătoare cantității dn , la presiune și temperatură constante este:

$$dG = dG_A + dG_B = dn \cdot (\mu_B - \mu_A) \quad (9.2)$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \mu_B - \mu_A; dG = \Delta_r G \cdot dn \quad (9.3)$$

Astfel, dacă într-un moment t , $\mu_A(t) > \mu_B(t)$, atunci reacția $A \rightarrow B$ este spontană; dacă $\mu_A(t) < \mu_B(t)$ atunci reacția $A \leftarrow B$ este spontană; dacă $\mu_A(t) = \mu_B(t)$ atunci t este un *moment de echilibru* al reacției. Spunem în acest caz că *reacția este la echilibru*.

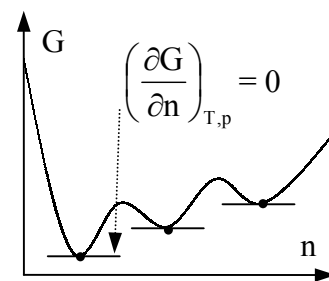


Figura 9.1: Energia Gibbs și avansarea unei reacții

În Figura 9.1 este reprezentată energia Gibbs G în funcție de avansarea reacției n . Un *punct de echilibru corespunde totdeauna la panta 0 la minimul curbei $G = G(n)$* (respectiv la $\mu_B -$

$\mu_A = 0$). Prin (9.2) definește energia Gibbs de reacție $\Delta_r G$. Reacțiile pentru care $\Delta_r G < 0$ (spontană $A \rightarrow B$) se numesc *exergonice* (producătoare de lucru); reacțiile pentru care $\Delta_r G > 0$ (spontană $A \leftarrow B$) se numesc *endergonice* (consumatoare de lucru).

Tehnici experimentale de cinetică chimică

Un alt motiv pentru care studiul vitezelor de reacție interesează este înțelegerea *mecanismelor de reacție*, respectiv descompunerea acestora într-o serie de secvențe de etape elementare. Într-o astfel de descompunere, o reacție se reprezintă sub forma unui *graf de reacție* în care *nodurile grafului de reacție reprezintă produșii intermediari* aflați în echilibru instabil iar *arcele grafului de reacție reprezintă procesele de transformare* care au loc la trecerea dintr-o formă chimică în alta.

Tehnicile de urmărire a evoluției unei reacții vizează urmărirea parametrilor măsurabili: temperatură, presiune (acolo unde sunt implicate gaze), concentrație.

Fie de exemplu o reacție unde sunt implicate gaze:



La descompunerea a 1 mol de N_2O_5 se formează $5/2$ moli de gaz, astfel că presiunea crește când reacția avansează, dacă volumul rămâne constant. Dezavantajul acestei metode constă în faptul că nu este specifică, adică, toate moleculele din faza gazoasă contribuie la presiune, iar evoluția reacției poate fi caracterizată cel mai bine doar de presiunea parțială a N_2O_5 . Din acest motiv este necesar să exprimăm această presiune în funcție de presiunea totală.

Ex.9.1. Cum variază presiunea totală în timpul descompunerii în fază gazoasă a N_2O_5 ?

Rezolvare: se presupune că gazele evoluează după modelul gazului ideal; presiunea totală p este direct proporțională cu numărul de molecule n (Dalton) și $p/n = p_0/n_0$. Fie α gradul de disociere al N_2O_5 ; avem:

N_2O_5	NO_2	O_2	Σ
$(1-\alpha) \cdot n_0$	$2 \cdot \alpha \cdot n_0$	$1/2 \cdot \alpha \cdot n_0$	$n = (1+3/2 \cdot \alpha) \cdot n_0$

deci $p = p_0 \cdot (1+3/2 \cdot \alpha)$; $\alpha = 1$ (reacție totală) $\Rightarrow p = p_0 \cdot 5/2$.

Ex.9.2. Să se aplice calculul din Ex.9.1. pentru reacția de descompunere:



R.: $[p = p_0 \cdot (1+1/2 \cdot \alpha)]$.

Tehnicile cinetice vizează analiza în timp real a compoziției sistemului. S-au pus la punct tehnici aplicabile la reacții rapide (când o reacție durează mai puțin de 1s); tehnicile izotopice⁴⁶ (marcarea cu izotopi radioactivi a probelor) permit observarea proceselor care reacționează în timpi de ordinul femtosecundelor ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$).

Metodele dinamice antrenează moleculele de probă într-o mișcare de-a lungul unui tub și se observă compoziția cu ajutorul unui spectrofotometru la diferite poziții în spațiu, ceea ce, pentru o curgere continuă și uniformă cu viteză constantă corespunde la diferiți timpi de reacție. Cinetica enzimatică folosește o astfel de tehnică de observare.

*Flash-fotoliza*⁴⁷ (fotoliza fulger) folosește lumină cromatică sau laser pentru a fotografia proba pe durate variind de la 10^{-5} s până la 10^{-12} s, spectrul fiind înregistrat electronic sau fotografic.

Viteza de reacție

Fie o reacție de forma: $A + B \rightarrow C$; fie $[A]$, $[B]$ și $[C]$ concentrațiile molare ale lui A, B, respectiv C. Fie v_A și v_B vitezele de consumare ale lui A și respectiv B: $v_A = d[A]/dt$; $v_B = d[B]/dt$; fie v_C viteza de formare a lui C: $v_C = d[C]/dt$. Pentru o reacție stoichiometrică, o moleculă A și una B formează o moleculă C, deci: $-v_A = -v_B = v = v_C$; Extinzând la cazul general, pentru reacția:



stoechiometria reacției ne duce la o relație între vitezele de consumare și formare în forma:

$$-v_i/\alpha_i = v_j/\beta_j \text{ cu } \forall i \in I, \forall j \in J, v_i = d[R_i]/dt; v_j = d[P_j]/dt \quad (9.5)$$

unde ($R_i, i \in I$) reactanți și ($P_j, j \in J$) produși. Se definește viteza de reacție v ⁴⁸ prin:

$$-v_i/\alpha_i = v = v_j/\beta_j, i \in I, j \in J \quad (9.6)$$

Ex.9.3. Viteza de formare a NO în reacția $2\text{NOBr}(g) \rightarrow 2\text{NO}(g) + \text{Br}_2(g)$ este $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Care este viteza de reacție și viteza de consumare a NOBr.

Rezolvare: viteza de consumare a NOBr este egală cu viteza de formare a NO, deci $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Viteza de reacție v este $v_{\text{NOBr}}/2$, deci $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

Experimental, s-a pus în evidență că pentru o reacție generală de forma (9.4) expresia vitezei de reacție este în cele mai multe cazuri de forma:

$$v = \kappa \cdot \prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i} \quad (9.7)$$

unde: κ se numește *constantă de viteză de reacție*;

γ_i ordin de reacție al speciei R_i ;

$\sum_i \gamma_i$ se numește *ordin total de reacție*.

Pentru cazurile care nu se supun modelului de viteză din ecuația (9.7), nu se pot evidenția decât ordine parțiale de reacție și nu se poate evidenția un ordin total de reacție. Un exemplu în

acest sens este reacția: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$, $v = \frac{\kappa \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{[\text{H}_2] + \kappa' \cdot [\text{HBr}]}$.

După cum s-a observat, *legea de viteză se determină experimental* și nu poate fi dedusă din stoechiometria reacției. Un exemplu de reacție care respectă (6) este descompunerea termică

a pentaoxidului de azot: $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, $v = \kappa \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$. Există cazuri în care se respectă în legea de viteză stoechiometria reacției, ca la oxidarea monoxidului de azot:



Există și reacții cu lege de viteză cu ordin 0 (dintre reacțiile eterogene): $v = \kappa$. Un exemplu în acest sens este descompunerea catalitică (pe wolfram) a PH_3 : $\text{PH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{P}(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$ la temperatură și presiune ridicate.

Studiul cinetic al unei reacții presupune:

- (1) stabilirea legii de viteză;
- (2) identificarea constantelor;
- (3) stabilirea mecanismelor de reacție în acord cu legea de viteză;
- (4) stabilirea dependențelor vitezelor de reacție în funcție de temperatură.

Stabilirea și integrarea legilor de viteză

Metoda izolării în stabilirea legilor de viteză. În *stabilirea legilor de viteză* se parcurg următorii pași:

- (1) se identifică toți produșii, intermediarii și reacțiile secundare;
- (2) se desfășoară reacția cu toți reactanții în exces, cu excepția unuia, R_0 ;
- (3) se aproximează $[\text{R}_i] \approx [\text{R}_{0i}]$ pentru toți reactanții R_i cu $i \neq 0$ și atunci (9.7) devine:

$$v = \kappa_0 \cdot [\text{R}_0]^{\gamma_0}, \kappa_0 = \kappa \cdot \prod_{i \in I, i \neq 0} [\text{R}_{0i}]^{\gamma_i} = \text{const.} \quad (9.8)$$

unde: $\kappa_0 > 0$ și astfel reacția evoluează cu ordinul γ_0 (numită *reacție de ordin pseudo- γ_0*).

Metoda vitezelor inițiale este utilizată frecvent împreună cu metoda izolării și constă în măsurarea vitezei de reacție la începutul reacției pentru diferite concentrații inițiale $[\text{R}_{0i}]$ ale reactanților.

Pentru un reactant izolat, se logaritmează ecuația de tipul (9.8),

$$\log(v) = \log(\kappa_0) + \gamma_0 \cdot \log([\text{R}_0]) \quad (9.9)$$

Efectuând determinările $([\text{R}_0], v)$ pentru diferite concentrații $[\text{R}_0]$ și efectuând regresia liniară a valorilor $(\log([\text{R}_0]), \log(v))$ se obțin constantele $\log(\kappa_0)$ și γ_0 .

Integrarea legilor de viteză se efectuează prin separarea variabilelor.⁴⁹

Astfel, pentru legi de viteză de tipul (9.8):

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{R}_0]}{dt} = -v = -\kappa_0 \cdot [\text{R}_0]^{\gamma_0}, \frac{d[\text{R}_0]}{[\text{R}_0]^{\gamma_0}} = -\kappa_0 \cdot dt \Rightarrow \\ \Rightarrow \begin{cases} [\text{R}_0] = [\text{R}_{00}] \cdot e^{-\kappa_0 \cdot t}, \gamma_0 = 1 \\ [\text{R}_0] = \left([\text{R}_{00}]^{1-\gamma_0} + (1-\gamma_0) \cdot \kappa_0 \cdot t \right)^{\frac{1}{1-\gamma_0}}, \gamma_0 \neq 1 \end{cases} \quad (9.10) \end{aligned}$$

Pentru legi de viteză de consumare de reactant $v_0 = v(\text{R}_0)$ de tipul:

$$v_0 = d[R_0]/dt = \kappa_{01} \cdot [R_0]^{\gamma_0} \cdot [R_1]^{\gamma_1} \quad (9.11)$$

și stoechiometria dată de (9.4), dependența concentrației substanței R_0 de timp se obține ținând seama de stoechiometria reacției:

$$\frac{d[R_0]}{dt} = -\kappa_{01} \cdot ([R_{00}] - [R_0])^{\gamma_0} \cdot \left([R_{10}] - \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \cdot [R_0] \right)^{\gamma_1} \quad (9.12)$$

care se rezolvă prin separarea variabilelor și integrare.

Folosind MathCad, de exemplu, facem substituțiile:

$$[R_0] = x; [R_{00}] = r_0; [R_{10}] = r_1; \alpha_1/\alpha_0 = s; \gamma_0 = p; \gamma_1 = q \quad (9.13)$$

când se obține:

$$dx/dt = -\kappa_{01} \cdot (r_0 - x)^p \cdot (r_1 - s \cdot x)^q \quad (9.14)$$

și se poate calcula pentru diferite valori ale lui p și q :

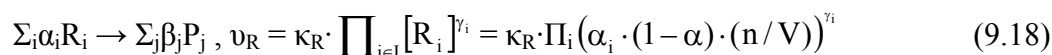
$$p = q = 1: \kappa_{01} \cdot t = \frac{1}{r_1 - s \cdot r_0} \cdot \ln \frac{r_0 - x}{r_1 - s \cdot x} \quad (9.15)$$

$$p = q = 2: \kappa_{01} \cdot t = \frac{2 \cdot s}{(r_1 - s \cdot r_0)^3} \cdot \left[\frac{(2 \cdot s \cdot x - s \cdot r_0 - r_1) \cdot (r_1 - s \cdot r_0)}{2 \cdot s \cdot (r_0 - x) \cdot (r_1 - s \cdot x)} + \ln \frac{r_1 - s \cdot x}{r_0 - x} \right] \quad (9.16)$$

$$p = 1 \text{ și } q = 2: \kappa_{01} \cdot t = \frac{1}{(r_1 - s \cdot r_0)^2} \cdot \left(\frac{r_1 - s \cdot r_0}{r_1 - s \cdot x} + \ln \frac{r_1 - s \cdot x}{r_0 - x} \right) \quad (9.17)$$

Reacții în apropiere de echilibru

Fie o reacție în care inițial avem numai reactanți ($R_i, i \in I$) și care evoluează de la valorile inițiale stoechiometrice $[R_{0i}] = \alpha_i \cdot (n/V)$, $i \in I$ (pentru cantitățile de reactanți) către echilibru la valorile $[R_i] = \alpha_i \cdot (1 - \alpha) \cdot (n/V)$, $i \in I$ obținute prin creșterea coeficientului α :



iar viteza de variație a reactantului R_i produsă prin reacția directă este:

$$v_{Ri} = -\alpha_i \cdot v_R = -\alpha_i \cdot \kappa_R \cdot \Pi_i (\alpha_i \cdot (1 - \alpha) \cdot (n/V))^{\gamma_i} \quad (9.19)$$

Odată cu formarea produșilor de reacție $[P_j] = \alpha \cdot (n/V) \cdot (\beta_j)$, $j \in J$, începe să fie posibilă și reacția inversă; expresia vitezei reacției inverse în funcție de α este:

$$\sum_i \alpha_i R_i \leftarrow \sum_j \beta_j P_j, v_P = \kappa_P \cdot \prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j} = \kappa_P \cdot \Pi_j (\beta_j \cdot \alpha \cdot (n/V))^{\delta_j} \quad (9.20)$$

Viteza de producere a reactantului R_i din reacția inversă este:

$$v_{Pi} = v_P \cdot \alpha_i = \alpha_i \cdot \kappa_P \cdot \Pi_j (\beta_j \cdot \alpha \cdot (n/V))^{\delta_j} \quad (9.21)$$

Viteza reacției directe (9.18) este $v_{Ri} = -v_R \cdot \alpha_i$ iar viteza reacției inverse (9.19) este $v_{Pj} = -v_P \cdot \beta_j$.

În intervalul de timp dt , reacția directă va produce variația concentrației reactantului R_i cu $d[R_i]_d = v_{R_i} \cdot dt$ în timp ce reacția inversă va produce variația concentrației reactantului R_i cu $d[R_i]_i = v_{P_j} \cdot dt$ și variația globală $d[R_i]$ a concentrației $[R_i] = \alpha_i \cdot (1-\alpha) \cdot (n/V)$ este dată de:

$$d[R_i] = d[R_i]_d + d[R_i]_i = -\alpha_i \cdot (n/V) \cdot d\alpha = (v_{P_j} + v_{R_i}) \cdot dt \quad (9.22)$$

Însumând, ecuația diferențială care descrie cele două fenomene opuse (care se petrec concomitent), cel de producere a produșilor P_j din reactanții R_i și fenomenul de producere a reactanților R_i din produșii P_j :

$$-(n/V) \cdot d\alpha/dt = \kappa_P \cdot \Pi_j (\beta_j \cdot \alpha \cdot (n/V))^{\delta_j} - \kappa_R \cdot \Pi_i (\alpha_i \cdot (1-\alpha) \cdot (n/V))^{\gamma_i} \quad (9.23)$$

ecuație diferențială care descrie dependența avansului reacției α funcție de timp.

Integrarea acestei ecuații diferențiale permite obținerea concentrației reactantului R_i până la echilibru. Valoarea concentrației la echilibru se obține la asimptota orizontală a acestei curbe la $+\infty$.

Pentru exemplificare, când $|I| = |J| = \alpha_1 = \beta_1 = \gamma_1 = \delta_1 = 1$ ecuația (9.23) devine:

$$-d\alpha/dt = \kappa_P \cdot \alpha - \kappa_R \cdot (1-\alpha) \quad (9.24)$$

care prin integrare și identificarea constantei la limită $\alpha(0) = 0$, duce la:

$$\alpha = \frac{\kappa_R}{\kappa_R + \kappa_P} (1 - e^{-(\kappa_R + \kappa_P)t}) \quad (9.25)$$

Prin trecere la limită $\alpha(\infty) = \frac{\kappa_R}{\kappa_R + \kappa_P}$, care dă compoziția de echilibru.

La echilibru, $v_R = v_P$. Se definește:

$$K = \frac{\prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j}}{\prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i}} = \frac{\kappa_R}{\kappa_P} \quad (9.26)$$

numită constanta de echilibru a reacției. Pentru cazul (9.24), se poate verifica că avem:

$$K = \frac{\alpha(\infty)}{1 - \alpha(\infty)} = \frac{\kappa_R}{\kappa_P} \quad (9.27)$$

Ex.9.4. Să se exprime constanta de echilibru pentru o reacție în etape.

Rezolvare: Fie cazul simplificat al unei reacții generale cu două etape. În prima etapă reactanții R_i formează produșii P_j după o reacție cu coeficienții stoechiometrici α_i și β_j și ordinele de reacție γ_i și δ_j (α_i , β_j , γ_i , δ_j pot fi și numere nule); în a doua etapă produșii P_j reacționează pentru a forma produșii finali Q_k după o reacție cu coeficienții stoechiometrici ε_i și ζ_j și ordinele de reacție σ_i și τ_j (ε_i , ζ_j , σ_i , τ_j pot fi și numere nule). Fie constantele de viteză pentru prima etapă de reacție κ_R și κ_P și constantele de viteză pentru a doua etapă de reacție φ_P și φ_Q . Relația (9.26) aplicată în cele două cazuri duce la:

$$\nu_R = \nu_P: K_{RP} = \frac{\prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j}}{\prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i}} = \frac{\kappa_R}{\kappa_P}; \omega_P = \omega_Q: K_{PQ} = \frac{\prod_{k \in K} [Q_k]^{\tau_k}}{\prod_{j \in J} [P_j]^{\sigma_j}} = \frac{\varphi_P}{\varphi_Q} \quad (9.28)$$

Dacă considerăm că reacția a doua decurge exclusiv cu substanțe produse din prima reacție (în caz contrar se pot adăuga în prima reacție cu coeficienți 1), atunci raportul:

$$\frac{\prod_{k \in K} [Q_k]^{\tau_k}}{\prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i}} \cdot \frac{\prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j}}{\prod_{j \in J} [P_j]^{\sigma_j}}$$

obținut din ridicarea concentrațiilor la ordinele de reacție va defini constanta globală. Se poate restrânge, când se obține (vezi și 9.26):

$$K_{RPQ} = \frac{\prod_{k \in K} [Q_k]^{\tau_k}}{\prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i}} \cdot \prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j - \sigma_j} = \frac{\kappa_R}{\kappa_P} \cdot \frac{\varphi_P}{\varphi_Q} = K_{RP} \cdot K_{PQ} \quad (9.29)$$

relație care se poate verifica ușor făcând $K = \emptyset$, $\sigma_j = 0$ și $\varphi_P = \varphi_Q = 1$.

Ex.9.5. Să se aplice raționamentul la seria de reacții: $A + B \rightarrow C$; $C + D \rightarrow 2P$; $C + B \rightarrow D$.

Dependența vitezei de reacție de temperatură

Vitezele multor reacții cresc cu temperatura. Dacă $\kappa = \kappa(T)$ este constanta de viteză a unei reacții, atunci raportul:

$$\frac{\kappa(T+10)}{\kappa(T)} \quad (9.30)$$

poate caracteriza viteza de creștere cu temperatura a vitezei de reacție.^{50,51}

Experimental s-a pus în evidență că pentru multe reacții spontane, raportul (9.30) ia valori în intervalul [1.82, 4.13] unde prima valoare corespunde hidrolizei acetatului de metil de la 298 K la 308 K iar ultima valoare corespunde hidrolizei zaharozei în același interval de temperatură.

O altă observație experimentală este exprimată prin *Legea Arrhenius*^{52,53}:

$$\ln(\kappa) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \text{ sau } \kappa = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (9.31)$$

unde: A este o constantă numită *factor preexponențial* sau *factor de frecvență*;

E_a energie de activare.

A și E_a se numesc *parametrii Arrhenius* de reacție.

Se mai folosește și expresia:

$$-RT \cdot \ln(\kappa) = \Delta^\ddagger G \text{ sau } \kappa = e^{-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}} \quad (9.32)$$

care combină cei doi parametri în unul singur, $\Delta^\ddagger G$ numit *energie de activare Gibbs*.

Tabelul 9.1: Valori pentru parametrii Arrhenius⁵⁴

Reacții de ordinul $\sum_i \gamma_i = 1$	A [s^{-1}]	E_a [$kJ \cdot mol^{-1}$]
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$3.98 \cdot 10^{13}$	160
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	$4.94 \cdot 10^{13}$	103.4
Reacții de ordinul $\sum_i \gamma_i = 2$	A [$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]	E_a [$kJ \cdot mol^{-1}$]
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$8 \cdot 10^{10}$	42
$C_2H_5ONa + CH_3I \rightarrow CH_3OH$	$2.42 \cdot 10^{11}$	81.6

Ex.9.6. Determinarea parametrilor Arrhenius. S-a măsurat viteza reacției de ordinul 2 de descompunere a acetaldehidei (etanal, CH_3CHO), în domeniul de temperaturi 700-1000 K, rezultând constantele de viteză din tabelul următor. Să se calculeze energia de activare și factorul preexponențial.

T [K]	700	730	760	790	810	840	910	1000
κ [$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20.0	145

Metoda: se face regresia:

$$\ln(\kappa) = a \cdot (1/T) + b$$

Cu a și b obținuți astfel, se exprimă E_a și κ din relațiile:

$$\ln(\kappa) = b; -E_a/R = a.$$

Rezolvare: se preiau datele în MathCad și se fitează regresia ca în Figura 9.2.

Din calcul, se obține:

$$E_a = 184 \text{ kJmol}^{-1} \text{ și}$$

$$A = 5.30 \cdot 10^{11} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Ex.9.7. Să se determine parametrii A și E_a din următoarele date:

T [K]	300	350	400	450	500
κ [$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]	$7.9 \cdot 10^6$	$3.0 \cdot 10^7$	$7.9 \cdot 10^7$	$1.7 \cdot 10^8$	$3.2 \cdot 10^8$

$$y(x) := -2.265 \cdot 10^4 \cdot x + 27.707$$

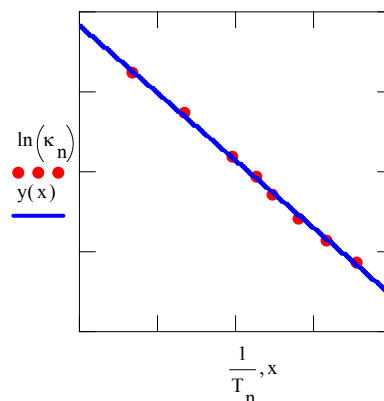


Figura 9.2: Parametri Arrhenius din constante de viteză

10. Examinarea legilor de viteză de reacție în funcție de mecanism

Un mod diferit de abordare a cineticii de reacție de cel al cineticii experimentale îl constituie cel în care se suspectează că procesul chimic analizat se desfășoară după un anumit *mecanism*.

Pentru a înțelege conceptul de mecanism, fie un proces chimic în care H_2 și Br_2 reacționează pentru a forma HBr . Un studiu de cinetică chimică asupra unei astfel de reacții ar putea arăta că reacția se produce prin atacul unui atom de Br asupra moleculei de H_2 urmată de câteva etape succesive și nu printr-o singură etapă în care o moleculă de H_2 ar ciocni o moleculă de Br_2 pentru ca atomii să-și schimbe partenerii pentru a forma molecule de HBr .

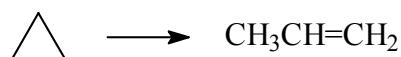
Pentru a înțelege cele ce urmează este necesar să se definească *molecularitatea*.

Molecularitatea este numărul de molecule de reactant care participă într-o reacție elementară (presupusă etapă individuală într-un mecanism de reacție).

Spre deosebire de ordinul de reacție, care este o mărime dedusă experimental din legea de viteză și care se aplică unei reacții generale, *molecularitatea* se aplică reacțiilor elementare individuale presupuse a fi etape în mecanismul de reacție.

Reacții elementare monomoleculare

Într-o reacție elementară monomoleculară o singură moleculă suferă o rearanjare de structură sau descompunere. Un exemplu este izomerizarea ciclopropanului la propenă:



Cazul general al reacției elementare monomoleculare se exprimă printr-o reacție de forma:



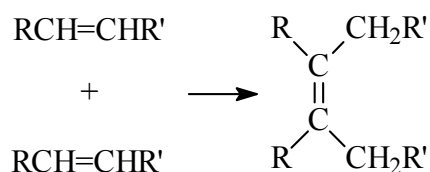
Legea de viteză pentru o astfel de reacție se scrie direct pe baza ecuației chimice, așa cum se poate observa și în ecuația (10.1). Rearanjarea propenei are, în acord cu ecuația generală (10.1) un singur produs de reacție, $J = 1$ și coeficientul $\beta_j = 1$.

O reacție elementară monomoleculară este de ordinul 1, deoarece numărul de molecule din reactant care se descompun într-un interval scurt dt este proporțional cu numărul de molecule disponibile să reacționeze, adică cu $[R]$.

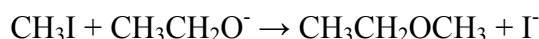
Reacții elementare bimoleculare

O reacție elementară bimoleculară este de ordinul 2. Într-o reacție elementară bimoleculară se ciocnesc două molecule și schimbă între ele energie, atomi sau grupe de atomi,

sau suferă alt schimb (electroni); reacțiile elementare bimoleculare corespund multor reacții omogene, ca dimerizarea alchenelor și dienelor:



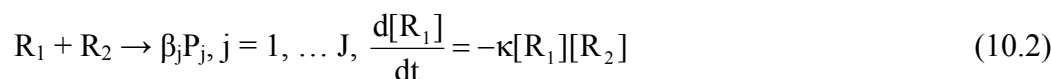
Tot reacții elementare bimoleculare sunt și cele de tipul următoarei reacții, dintre iodura de metil și alcoolul etilic, desfășurată în mediu de alcool:



Mecanismul acestei reacții este unul bimolecular, dovedit și de legea experimentală de viteză:

$$v = \kappa \cdot [\text{CH}_3\text{I}] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-]$$

Revenind acum la cazul general al reacției elementare bimoleculare de ordinul 2, avem:

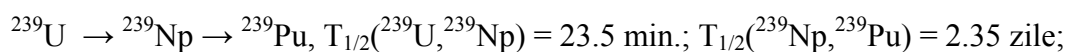


O reacție elementară bimoleculară este de ordinul 2, deoarece viteza ei este proporțională cu viteza cu care reactanții se ciocnesc, fiind proporțională cu concentrația lor. În orice caz, orice presupunere în legătură cu mecanismul unei reacții, inclusiv cu mecanismul unei reacții elementare de ordinul 2, trebuie să fie urmată de faza de testare a modelului presupus.

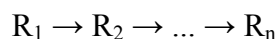
De notat este că corespondența între ordinul reacției și tipul reacției nu este biunivocă. Astfel, dacă reacția este un proces elementar de ordinul 2, atunci ordinul de reacție este 2; invers însă, dacă ordinul de reacție este 2, reacția poate urma un mecanism complex; mecanismul postulat poate fi argumentat prin investigarea produșilor secundari și a intermediarilor în timpul reacției.

Reacții elementare monomoleculare consecutive (succesive)

Un alt caz elementar îl constituie reacțiile monomoleculare consecutive⁵⁵, de exemplu reacția de dezintegrare radioactivă⁵⁶:



Cazul general al acestor reacții se exprimă prin ecuația:



Fie constantele de viteză ale acestor reacții monomoleculare $\kappa_{1,2}, \dots, \kappa_{n-1,n}$; viteza de descompunere a lui R_1 este dată de:

$$\frac{d[\text{R}_1]}{dt} = -\kappa_{1,2}[\text{R}_1] \quad (10.3)$$

iar vitezele globale de formare ale intermediarilor R_2, \dots, R_{n-1} sunt date de diferențele între viteza de formare a intermediarilor din reacțiile lor de formare și viteza de consumare din reacțiile lor de descompunere⁵⁷:

$$\frac{d[R_j]}{dt} = -\kappa_{j,j+1}[R_j] + \kappa_{j-1,j}[R_{j-1}], j = 2, \dots, n-1 \quad (10.4)$$

Viteza de formare a produsului final R_n este dată de o expresie similară cu (10.3):

$$\frac{d[R_n]}{dt} = \kappa_{n-1,n}[R_{n-1}] \quad (10.5)$$

Integrarea lui (10.3) duce la:

$$[R_1] = [R_1]_0 \cdot e^{-\kappa_{1,2} \cdot t} \quad (10.6)$$

Dacă se presupune că este prezent inițial numai R_1 ($[R_j]_0 = 0, j > 1$), atunci soluțiile ecuațiilor (10.4) se pot obține succesiv; prima integrare duce la:

$$[R_2] = \frac{\kappa_{1,2}}{\kappa_{2,3} - \kappa_{1,2}} \cdot (e^{-\kappa_{1,2} \cdot t} - e^{-\kappa_{2,3} \cdot t}) \cdot [R_1]_0 \quad (10.7)$$

Rezolvarea în continuare a sistemului de ecuații diferențiale (10.4) se complică, înlocuirea lui (10.7) în ecuația corespunzătoare din (10.4) ducând la o ecuație diferențială neomogenă de ordinul 1, dar poate fi rezolvat elegant cu ajutorul MathCad-ului. Identificarea constantelor de integrare ce apar pe parcursul rezolvării se face ținând seama de valorile inițiale ale concentrațiilor și de ecuația bilanțului concentrațiilor:

$$[R_1] + [R_2] + \dots + [R_n] = [R_1]_0 \quad (10.8)$$

Pentru $n = 3$ rezultă:

$$[R_3] = \left(1 - \frac{\kappa_{2,3} \cdot e^{-\kappa_{1,2} \cdot t} - \kappa_{1,2} \cdot e^{-\kappa_{2,3} \cdot t}}{\kappa_{2,3} - \kappa_{1,2}} \right) \cdot [R_1]_0, (n = 3) \quad (10.9)$$

Ex.10.1. Să se reprezinte grafic concentrațiile reactantului, intermediarului de reacție și a produsului în funcție de timp pentru reacția:⁵⁸ $R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3$ în care constantele de viteză de reacție sunt: $k_1 = k_1(R_1, R_2) = 3/40$, $k_2 = k_2(R_2, R_3) = 2/71$ și concentrația inițială este $R_0 = [R_1]_0 = 1$ mol/l. Care este concentrația maximă din R_2 care se obține pe parcursul reacției?

Rezolvare. Se folosesc ecuațiile: $k_1 = 3/40$; $k_2 = 2/71$;

$$R_0 = 1; t \in [0, 150]; R_3(t) = R_0 - R_1(t) - R_2(t).$$

$$R_1(t) = R_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}; R_2(t) = R_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t});$$

și graficul obținut este prezentat în Figura 10.1. Punctul de maxim pentru concentrația lui R_2 se obține din derivata I a concentrației:

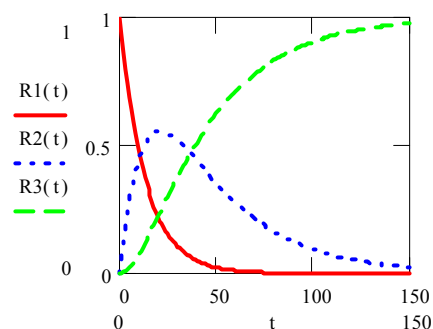


Figura 10.1: Cinetica reacțiilor consecutive

$$\frac{d[R_2]}{dt} = R_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (k_2 \cdot e^{-k_2 t} - k_1 \cdot e^{-k_1 t}) = 0 \Rightarrow k_1/k_2 = e^{(k_1 - k_2)t} \Rightarrow t_{2,\max} = \frac{\ln(k_1) - \ln(k_2)}{k_1 - k_2}$$

Înlocuind valorile lui k_2 și k_1 se obține $t_{2,\max} = 20.911$ s; Înlocuind în expresia lui $R_{2,t}$ această valoare a lui t , $t_{2,\max}$, se obține $[R_2]_{\max} = R_{2,20.911} = 0.555$ mol/l.

Observație: Urmărind desfășurarea reacțiilor și măsurând timpul până la care reactantul R_2 atinge valoarea concentrației maxime și valoarea acesteia, se obține un sistem de două ecuații:

$$\begin{cases} t_{2,\max} = \frac{\ln(k_1) - \ln(k_2)}{k_1 - k_2} \\ R_{2,\max} = R_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t_{2,\max}} - e^{-k_2 t_{2,\max}}) \end{cases} \quad (10.10)$$

Sistemul (10.10) este foarte util în determinarea constantelor de viteză k_1 și k_2 din valorile determinate experimental $t_{2,\max}$ și $R_{2,\max}$ și valoarea concentrației inițiale R_0 .

Etape determinante de viteză în reacții consecutive

Pornind de la expresia (10.9), să studiem dependența expresiei concentrației $[R_3]$ în funcție de timp și de raportul $\kappa_{2,3}/\kappa_{1,2}$. Facem notația: $K = \kappa_{2,3}/\kappa_{1,2}$.

$$[R_3]/[R_1]_0 = 1 - \frac{\kappa_{2,3} \cdot e^{-\kappa_{1,2} t} - \kappa_{1,2} \cdot e^{-\kappa_{2,3} t}}{\kappa_{2,3} - \kappa_{1,2}} = 1 - e^{-\kappa_{1,2} t} \cdot \left(1 + \frac{1 - e^{-\kappa_{1,2} t (K-1)}}{K-1} \right) \quad (10.11)$$

Reprezentând grafic (10.11) obținem Figura 10.2:

Desenul a fost reprezentat pentru:

$\kappa_{1,2} = 1/2$; $K = (10^{j-5}, j = 0..10)$; $t = (10^{i/2-1} - 1, i = 0..20)$.

Pentru $K < 1$, etapa determinantă de viteză este etapa 1 ($R_1 \rightarrow R_2$), până la 10^4 s, cu mare prioritate acumulându-se doar R_2 , după care, în timp foarte scurt, are loc trecerea lui R_2 în R_3 .

Pentru $K > 1$ etapa determinantă de viteză este etapa 2 ($R_2 \rightarrow R_3$), ea fiind de fapt și cea care dă forma suprafeței pentru $K > 1$ ($j > 5$). Acest fapt dovedește că într-un proces desfășurat prin reacții consecutive, pentru constante de viteză semnificativ diferite, există totdeauna o

etapă determinantă de viteză, și aceasta este etapa care decurge cu viteza cea mai mică (constanta de viteză cea mai mică).

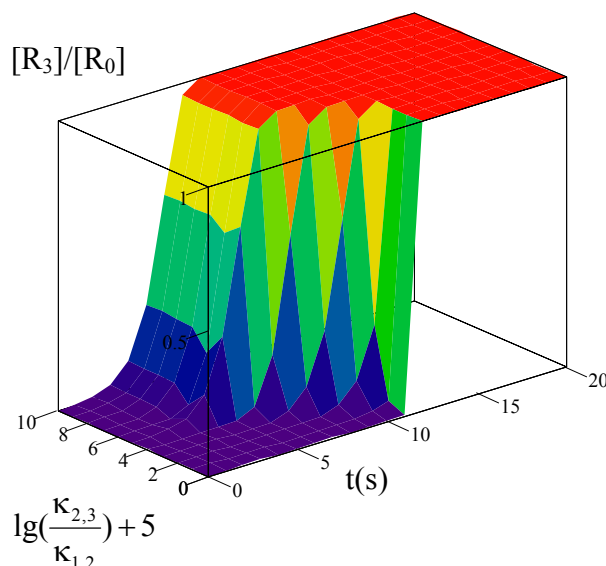


Figura 10.2: Dependența etapei determinante de viteză de raportul constantelor de viteză $\kappa_{2,3}/\kappa_{1,2}$ exprimată prin formarea produsului final R_3

Aproximația stării staționare în reacții consecutive

Se numește *stare staționară*, o stare a sistemului în care vitezele de variație ale tuturor intermediarilor sunt neglijabil de mici.

Aceasta se exprimă matematic prin (vezi 10.4):

$$0 = \frac{d[R_j]}{dt} = -\kappa_{j,j+1}[R_j] + \kappa_{j-1,j}[R_{j-1}], j = 2, \dots, n-1 \quad (10.12)$$

sau:

$$\frac{\kappa_{j,j+1}}{\kappa_{j-1,j}} = \frac{[R_{j-1}]}{[R_j]}, j = 2, \dots, n-1 \quad (10.13)$$

Se folosește aproximația stării staționare cel mai eficient pentru situațiile când constantele de viteză ale reacțiilor consecutive sunt într-o ordine crescătoare:

$$\kappa_{j-1,j} \leq \kappa_{j,j+1}, j = 2, \dots, n-1 \quad (10.14)$$

astfel încât să nu se producă acumulări de intermediari.

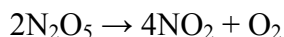
În acest caz se poate scrie că:

$$\frac{d[R_n]}{dt} = \kappa_{n-1,n}[R_{n-1}] = \dots = \kappa_{1,2}[R_1] \quad (10.15)$$

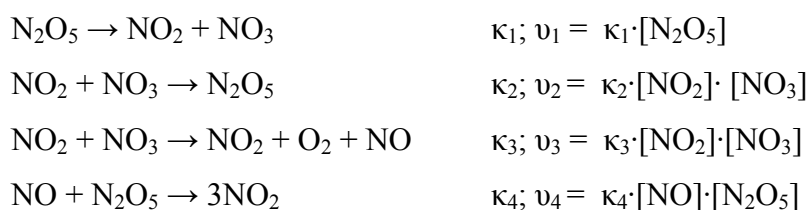
care prin integrare duce la:

$$[R_n] = (1 - e^{-\kappa_{1,2}t}) \cdot [R_1]_0 \quad (10.16)$$

Ex.10.2. Utilizarea aproximației stărilor staționare. Să se deducă legea de viteză pentru descompunerea N_2O_5 în fază gazoasă:



pe baza următorului mecanism:



Rezolvare: Se parcurg următoarele faze în rezolvarea problemei:

(a) identificarea intermediarilor; aceștia apar în etapele de reacție dar nu apar în reacția globală; ei sunt NO_3 și NO .

(b) se scriu expresiile vitezelor nete de variație a concentrațiilor lor; acestea sunt:

$$\frac{d[NO]}{dt} = \kappa_3 \cdot [NO_2] \cdot [NO_3] - \kappa_4 \cdot [NO] \cdot [N_2O_5]; \quad (10.17)$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = \kappa_1 \cdot [N_2O_5] - \kappa_2 \cdot [NO_2] \cdot [NO_3] - \kappa_3 \cdot [NO_2] \cdot [NO_3] \quad (10.18)$$

(c) se aplică aproximația stării staționare la acești intermediari:

$$0 = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_3]}{dt} \quad (10.19)$$

și rezultă ecuațiile:

$$\kappa_3 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] = \kappa_4 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (10.20)$$

$$\kappa_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = \kappa_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] + \kappa_3 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] \quad (10.21)$$

(d) se scot expresiile concentrațiilor intermediarilor:

$$[\text{NO}_3] = \frac{\kappa_1}{\kappa_2 + \kappa_3} \cdot \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2]}, \quad [\text{NO}] = \frac{\kappa_3}{\kappa_4} \cdot \frac{\kappa_1}{\kappa_2 + \kappa_3} \quad (10.22)$$

(e) se scrie viteza netă de variație a concentrației lui N_2O_5 :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \kappa_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - \kappa_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] + \kappa_4 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (10.23)$$

și se înlocuiesc concentrațiile obținute la aproximația stării staționare:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \kappa_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - \kappa_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \cdot \frac{\kappa_1}{\kappa_2 + \kappa_3} + \kappa_3 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \cdot \frac{\kappa_1}{\kappa_2 + \kappa_3} \quad (10.24)$$

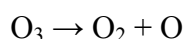
când se obține:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -2 \cdot \frac{\kappa_1 \cdot \kappa_2}{\kappa_2 + \kappa_3} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (10.25)$$

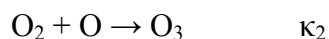
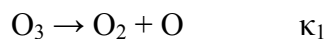
(f) se exprimă viteza de reacție împărțind viteza de variație a concentrației N_2O_5 cu numărul de moli din ecuația stoechiometrică (2 moli) și ținând seama de semn:

$$v = \frac{\kappa_1 \cdot \kappa_2}{\kappa_2 + \kappa_3} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (10.26)$$

Ex.10.3. Să se deducă legea de viteză pentru descompunerea ozonului, prin reacția în fază gazoasă:



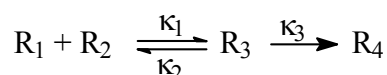
pe baza unui mecanism de tipul:



$$R: v = \frac{\kappa_1 \cdot \kappa_3 \cdot [\text{O}_3]^2}{\kappa_2 \cdot [\text{O}_2] + \kappa_3 \cdot [\text{O}_3]}$$

Reacții cu preechilibru

În această secțiune se va discuta cazul reacțiilor chimice ce au o ecuație de tipul:



Această ecuație de reacție implică un *preechilibru*, adică starea în care un intermediar (R_3) este în echilibru cu reactanții.⁵⁹

Preechilibrul apare practic atunci când viteza de formare a intermediarului și viteza de descompunere a lui în reactanți sunt mult mai mari decât viteza de formare a produșilor:

$$\kappa_1, \kappa_2 \gg \kappa_3 \quad (10.27)$$

Datorită (10.27), se poate considera că R_1 , R_2 , și R_3 sunt în echilibru și:

$$\frac{[R_3]}{[R_1] \cdot [R_2]} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} = K \quad (10.28)$$

iar viteza de formare a lui R_4 se poate determina:

$$\frac{d[R_4]}{dt} = \kappa_3[R_3] = \kappa_3 \cdot K \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (10.29)$$

Ecuația (10.29) este de tipul (b), adică are forma unei reacții elementare de ordinul 2 cu constanta de viteză κ dată de:

$$\kappa = \kappa_3 \cdot K = \kappa_3 \cdot \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \quad (10.30)$$

Ex.10.4. Analiza unui preechilibru. Să se repete calculul reacției cu preechilibru, dar fără ignorarea faptului că substanța R_3 reacționează lent (10.27) ca să devină R_4 .

Rezolvare: Se folosește metoda aproximației stării staționare relativ la R_3 :

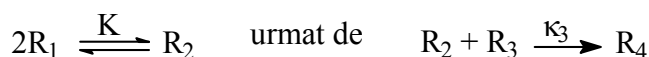
$$\frac{d[R_3]}{dt} = \kappa_1[R_1] \cdot [R_2] - \kappa_2[R_3] - \kappa_3[R_3] = 0 \quad (10.31)$$

Viteza de reacție va fi:

$$\frac{d[R_4]}{dt} = \kappa_3[R_3] = \kappa \cdot [R_1] \cdot [R_2], \quad \kappa = \frac{\kappa_1 \cdot \kappa_3}{\kappa_2 + \kappa_3} \quad (10.32)$$

Observație: Pentru $\kappa_2 \gg \kappa_3$ se obține ecuația (10.30), ceea ce verifică modelul de preechilibru.

Ex.10.5. Să se studieze mecanismul cu preechilibru:

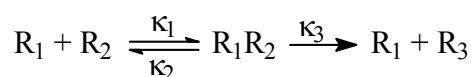


Să se scrie ecuația de viteză.

$$R: \frac{d[R_4]}{dt} = \kappa_3 \cdot K \cdot [R_1]^2 \cdot [R_2].$$

Mecanismul Michaelis – Menten

Mecanismul Michaelis – Menten⁶⁰ funcționează după schema:



și se aplică frecvent la cataliza enzimatică (R_1 este enzima, R_2 este substratul, R_3 cumulează produșii obținuți în urma acțiunii enzimei).

Viteza unei reacții catalizate enzimatic⁶¹ depinde de concentrația enzimei R_1 chiar dacă enzima nu suferă o schimbare netă (se regăsește în produșii de reacție).

Urmând același raționament al stării staționare ca în Ex.10.4:

$$\frac{d[R_1R_2]}{dt} = \kappa_1[R_1] \cdot [R_2] - \kappa_2[R_1R_2] - \kappa_3[R_1R_2] = 0 \quad (10.33)$$

se obține expresia lui $[R_1R_2]$:

$$[R_1R_2] = \frac{\kappa_1}{\kappa_2 + \kappa_3} \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (10.34)$$

Relația bilanțului concentrațiilor este:

$$[R_1]_0 = [R_1] + [R_1R_2] \quad (10.35)$$

Introducând (10.35) în (10.34) obținem:

$$[R_1R_2] = \frac{\kappa_1}{\kappa_2 + \kappa_3} \cdot ([R_1]_0 - [R_1R_2]) \cdot [R_2] \quad (10.36)$$

de unde scoatem $[R_1R_2]$:

$$[R_1R_2] = \frac{\kappa_1}{\kappa_1 \cdot [R_2] + \kappa_2 + \kappa_3} \cdot [R_1]_0 \cdot [R_2] \quad (10.37)$$

Viteza de formare a lui R_3 (la fel ca în Ex.10.4.) este dată de:

$$\frac{d[R_3]}{dt} = \kappa_3 \cdot [R_1R_2] = \frac{\kappa_3}{[R_2] + \frac{\kappa_2 + \kappa_3}{\kappa_1}} \cdot [R_2] \cdot [R_1]_0 \quad (10.38)$$

unde:

$$K_M = \frac{\kappa_2 + \kappa_3}{\kappa_1} \quad (10.39)$$

se numește *constanta Michaelis*.

Introducând ecuația (10.39) în (10.38) obținem formula generală care dă expresia vitezei de formare a produsului R_3 în cataliza enzimatică:

$$\frac{d[R_3]}{dt} = \kappa \cdot [R_1]_0, \text{ unde } \kappa = \frac{\kappa_3 \cdot [R_2]}{K_M + [R_2]} \quad (10.40)$$

Pentru a observa dependența constantei κ de concentrația de substrat $[R_2]$ exprimăm pe κ în forma:

$$\kappa = \frac{\kappa_3}{\frac{K_M}{[R_2]} + 1} \quad (10.41)$$

Dependența constantei κ de raportul $[R_2]/K_M$ este redată în Figura 10.3.

De obicei cantitatea de enzimă este mult mai mică decât cantitatea de substrat așa încât avem:

$$[R_2] \gg [R_1R_2], [R_2] \approx [R_2]_0 \quad (10.42)$$

și aceasta corespunde porțiunii orizontale de pe graficul lui κ și descrie cea mai mare parte a desfășurării procesului enzimatic (până în apropiere de punctul final).

Introducând (10.42) în (10.40) obținem:

$$\frac{d[R_3]}{dt} = \kappa \cdot [R_1]_0, \text{ unde } \kappa = \frac{\kappa_3 \cdot [R_2]_0}{K_M + [R_2]_0} \quad (10.43)$$

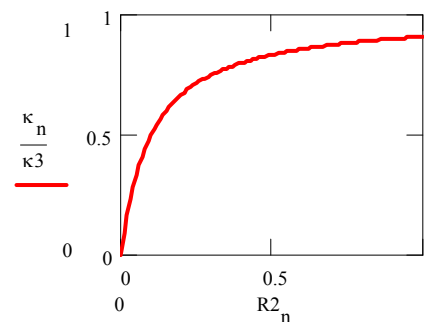


Figura 10.3: Constanta de viteză în mecanismul M-M

Mecanismul Lindemann – Hinshelwood

Reacțiile chimice se petrec în realitate într-un mod mult mai complex decât poate fi redat prin mecanismele simplificate prezentate mai sus; acestea reprezintă doar niște aproximații și au serioase limitări în cazul în care se face un studiu mai aprofundat al mecanismului reacțiilor.

O dovadă în acest sens o constituie studiile inițiate de Linderman și completate de Hinshelwood pentru cazul reacțiilor elementare monomoleculare. Iată modelul propus de aceștia, care presupune activarea energetică a moleculei de reactant pentru a trece în produși, ca în Figura 10.4.

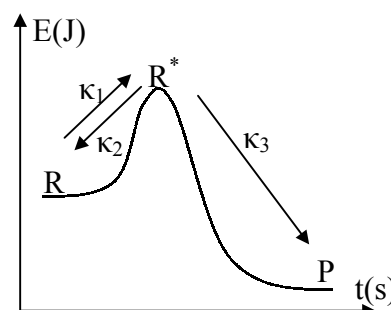
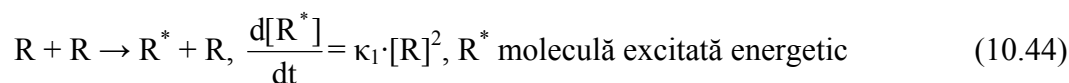
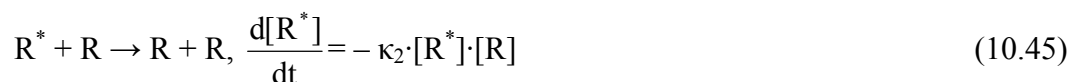


Figura 10.4: Activarea energetică în mecanismul L-H

(a) ciocnirea a două molecule R:



(b) ciocnirea unei molecule excitate energetic R^* cu una neexcitată R:



(c) transformarea moleculei excitate energetic în produși:



Din observațiile experimentale, care arată că reacția globală are o cinetică de ordinul 1, așa cum s-a prezentat și prin ecuația (10.1), se deduce că etapa determinantă de viteză (cea mai lentă) este a treia ($\kappa_3 < \kappa_1, \kappa_2$). La același rezultat se ajunge și dacă se aplică metoda aproximației stării staționare pentru R^* :

$$\frac{d[R^*]}{dt} = \kappa_1 \cdot [R^*]^2 - \kappa_2 \cdot [R^*] \cdot [R] - \kappa_3 \cdot [R^*] = 0 \Rightarrow [R^*] = \frac{\kappa_1 \cdot [R]^2}{\kappa_3 + \kappa_2 \cdot [R]} \quad (10.47)$$

Ecuția de viteză este:

$$\frac{d[P]}{dt} = \kappa_3 \cdot [R^*] = \frac{\kappa_3 \cdot \kappa_1 \cdot [R]^2}{\kappa_3 + \kappa_2 \cdot [R]} = \kappa \cdot [R], \text{ unde } \kappa = \frac{\kappa_3 \cdot \kappa_1 \cdot [R]}{\kappa_3 + \kappa_2 \cdot [R]} \quad (10.48)$$

La limită, când $\kappa_3 \ll \kappa_2 \cdot [R]$ și se neglijează κ_3 în raport cu $\kappa_2 \cdot [R]$ se obține ecuația (10.1), în acord cu modelul simplificat al reacțiilor elementare monomoleculare.

Dependența constantei κ în funcție de concentrația reactantului este prezentată în Figura 10.5.

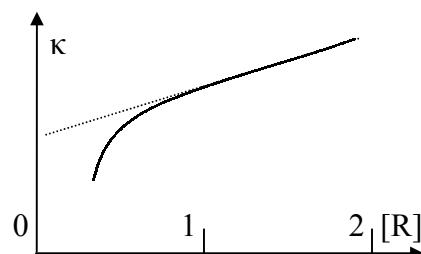


Figura 10.5: Aproximația linearității în mecanismul L-H

Modelul Lindemann – Hinshelwood⁶² este capabil să explice schimbarea de ordin la reacțiile monomoleculare atunci când concentrația $[R]$ este scăzută, însă nu explică în detaliu procesele care au loc; curbura lui κ este chiar mai pronunțată în realitate decât cea corespunzătoare ordinului 2 pentru concentrații $[R]$ foarte scăzute.

O ajustare a acestui model a fost adusă de Rice, Ramsperger și Kassel, care înlocuiesc etapa a 3-a, $R^* \rightarrow P$ cu:



unde R^* este molecula cu energie înaltă iar R^\ddagger este starea activată și introduc câte o constantă de viteză pentru fiecare etapă. Această construcție are explicația că energia acumulată se distribuie la toate legăturile din moleculă. Se realizează astfel o întârziere în tranziția către produși a lui R^* , produsă de formarea mai întâi a stării activate R^\ddagger corespunzătoare formării produșilor P.

11. Reacții complexe și mecanismul lor

Multe reacții au loc prin mecanisme care implică mai multe etape elementare; unele procese au loc cu o viteză acceptabilă numai în prezența catalizatorilor; există reacții care se produc prin mecanisme între care există conexiune inversă adică prezența produșilor poate influența pozitiv sau negativ viteza de creștere a concentrației produșilor.

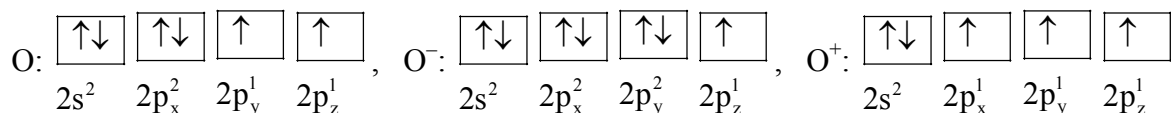
Acest capitol își propune să trateze aceste tipuri speciale de reacții.

Reacții în lanț

Reacțiile în lanț se întâlnesc frecvent în faza gazoasă și în reacțiile de polimerizare din faza lichidă.

Într-o *reacție în lanț*, un produs intermediar generat într-o etapă generează un intermediar în etapa următoare și așa mai departe, un anumit număr de iterații.

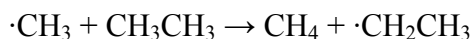
Intermediarii responsabili de propagarea în lanț a reacției se numesc *propagatori de lanț*. Într-o *reacție în lanț radicalică* propagatorii de lanț sunt radicalii (*radical* = specie chimică cu electroni neîmperecheați). Într-o reacție de fisiune nucleară propagatorii de lanț sunt neutronii. De exemplu, fie atomul de oxigen în starea fundamentală ($Z = 8$). Cei doi electroni neîmperecheați fac ca atomul de oxigen în starea fundamentală să se comporte ca un radical (neutru electric). Tot radicali sunt și O^- și O^+ :



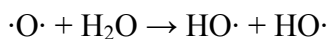
În reacțiile în lanț se disting mai multe etape:

Etapa de inițiere este responsabilă de formarea primilor propagatori de lanț. Un exemplu este formarea Cl prin disocierea moleculelor de Cl_2 . Acest fenomen se poate petrece printr-o *termoliză* (ciocniri intermoleculare energice realizate prin mărirea temperaturii) sau printr-o *fotoliză* (acțiunea unei radiații luminoase $h\nu$).

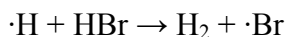
Etapa de propagare conține acele reacții în care propagatorii de lanț reacționează cu moleculele unui reactant și se produc noi propagatori de lanț. Un exemplu este atacul chimic al radicalului metilului asupra etanului:



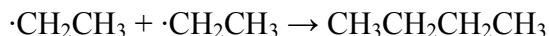
În unele cazuri se produc mai mulți propagatori de lanț, ca în atacul radicalului $\cdot O$ asupra apei:



Unele reacții înlănțuite pot avea și *etape de întârziere*; o etapă de întârziere conține acele reacții care diminuează concentrația de propagator de lanț sau de produs. Un exemplu este reacția dintre H₂ și Br₂ în care propagatorul de lanț este ·H dar acesta poate reacționa cu HBr:



Etapa de terminare conține acele reacții în care propagatorii de lanț se combină și creșterea lanțului se oprește. De exemplu:



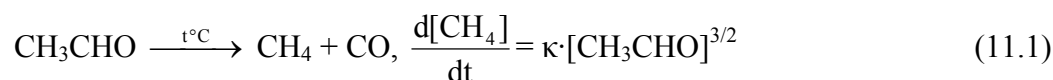
Dacă se alege altă cale de eliminare a propagatorilor de lanț decât combinarea liberă a acestora, atunci reacțiile care au loc formează *etapa de inhibare*. Acest lucru se poate face prin ciocnirea propagatorilor de lanț cu pereții vasului de reacție sau cu radicali străini:



O observație interesantă se poate face relativ la molecula de NO. Aceasta are un electron neîmperecheat (·NO) și este un inhibitor bun. Faptul că viteza unei reacții scade la zero atunci când se adaugă ·NO, dovedește că reacția considerată decurge după un mecanism înlănțuit radicalic.

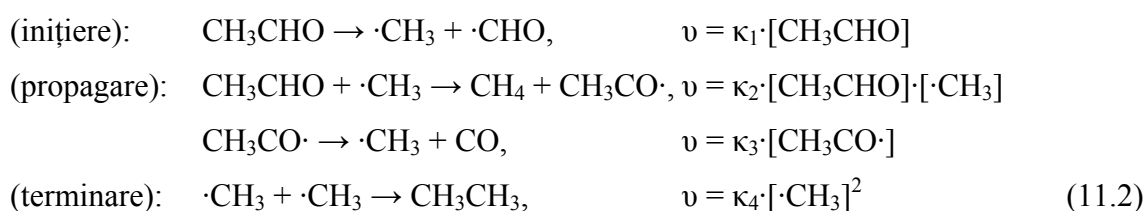
Legi de viteză pentru reacții în lanț

O reacție înlănțuită poate avea o lege de viteză simplă. Un exemplu în acest sens este *piroliza* acetaldehidei (descompunerea anaerobă) în stare gazoasă:



În urma reacției a mai fost detectată prezența unei cantități importante de etan.

Pentru această reacție, Rice și Herzfeld au propus, în 1904, următorul mecanism:



Acest mecanism, deși explică foarte bine viteza de reacție pentru (11.1), nu explică formarea diferiților produși secundari, ca propanona (CH₃COCH₃) și propanalul (CH₃CH₂CHO). Aceasta ne arată că mecanismul real este mai complicat decât modelul (11.2) propus de Rice și Hertzfeld. Totuși, acest model este utilizat în modelarea cineticii de reacție tocmai pentru că prezice bine viteza de reacție. Pentru a demonstra acest fapt, putem să rezolvăm sistemul de ecuații diferențiale, însă acest lucru, deși este riguros matematic, este mult mai dificil de făcut. O a doua posibilitate este să folosim deja prezentata metodă a aproximației stării staționare la intermediari.

În acest caz, urmează că:

$$\frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = \kappa_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] - \kappa_2 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\cdot\text{CH}_3] + \kappa_3 \cdot [\text{CH}_3\text{CO}\cdot] - \kappa_4 \cdot [\cdot\text{CH}_3]^2 = 0 \quad (11.3)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}\cdot]}{dt} = \kappa_2 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\cdot\text{CH}_3] - \kappa_3 \cdot [\text{CH}_3\text{CO}\cdot] = 0 \quad (11.4)$$

Din (11.3) și (11.4) prin însumare obținem:

$$\kappa_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] - \kappa_4 \cdot [\cdot\text{CH}_3]^2 = 0 \Rightarrow [\cdot\text{CH}_3] = [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2} \cdot \left(\frac{\kappa_1}{\kappa_4} \right)^{1/2} \quad (11.5)$$

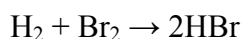
Înlocuind în (11.2b) rezultă viteza de formare a CH₄:

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = \kappa_2 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\cdot\text{CH}_3] = \kappa_2 \cdot \left(\frac{\kappa_1}{\kappa_4} \right)^{1/2} \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (11.6)$$

de unde se obține valoarea constantei κ din (11.1):

$$\kappa = \kappa_2 \cdot \left(\frac{\kappa_1}{\kappa_4} \right)^{1/2} \quad (11.7)$$

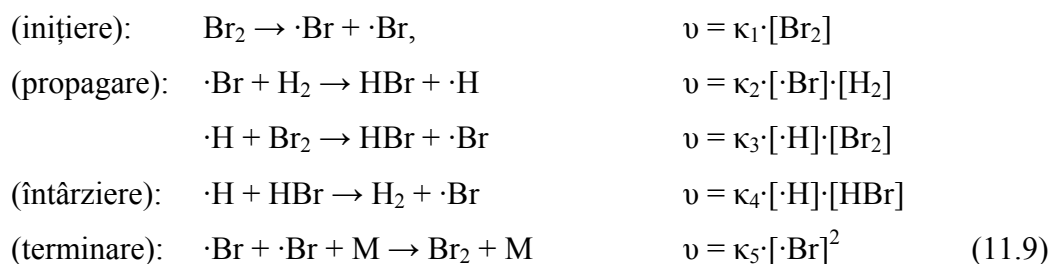
Un alt caz tipic este atunci când o reacție aparent simplă are o ecuație de viteză complicată. Acesta este și cazul reacției în fază gazoasă:



unde viteza de reacție este:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \kappa \cdot \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + \kappa' \cdot [\text{HBr}]} \quad (11.8)$$

Acestei ecuații îi corespunde următorul mecanism înlănțuit radicalic:



Compusul M are concentrație constantă și este inclus în constanta de viteză κ_5 ; el este folosit aici pentru a prelua energia de recombinare; mai există și alte etape posibile de terminare, însă experimental s-a pus în evidență că recombinarea Br este mult mai frecventă și celelalte pot fi neglijate.

Viteza netă de formare a HBr este:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \kappa_2 \cdot [\cdot\text{Br}] \cdot [\text{H}_2] + \kappa_3 \cdot [\cdot\text{H}] \cdot [\text{Br}_2] - \kappa_4 \cdot [\cdot\text{H}] \cdot [\text{HBr}] \quad (11.10)$$

Urmând aceeași cale cu cea prescrisă de ecuațiile (11.3-11.7) se obține expresia constantelor κ și κ' ⁶³:

$$\kappa = 2 \cdot \kappa_2 \cdot \left(\frac{\kappa_1}{\kappa_5} \right)^{1/2}, \quad \kappa' = \frac{\kappa_4}{\kappa_3} \quad (11.11)$$

Explozii

O *explozie termică* este provocată de creșterea rapidă a constantei de viteză de reacție cu temperatura. ⁶⁴ Dacă reacția este exotermă și provoacă creșterea de temperatură a sistemului de reacție, atunci accelerarea vitezei de reacție are ca rezultat o creștere mult mai rapidă a vitezei de reacție și simultan a temperaturii. Pentru exemplificare, să presupunem că temperatura crește liniar cu concentrația de produși, deci scade proporțional cu concentrația de reactant iar constanta de viteză de reacție crește și ea cu temperatura după legea lui Arrhenius (9.31):

$$T = T_0 - \alpha \cdot [R], \quad \alpha > 0; \quad \kappa = A \cdot e^{-\beta \cdot T}, \quad \beta > 0 \quad (11.12)$$

Exprimăm pe κ în funcție de $[R]$:

$$\kappa = A \cdot e^{-\beta \cdot (T_0 - \alpha \cdot [R])} = A \cdot e^{-\beta \cdot T_0} \cdot e^{\alpha \cdot \beta \cdot [R]} = \kappa_0 \cdot e^{\alpha \cdot \beta \cdot [R]} \quad (11.13)$$

Să presupunem acum că ecuația de viteză este de ordinul 1 în funcție de concentrație:

$$\frac{d[R]}{dt} = -\kappa \cdot [R] \quad (11.14)$$

și să înlocuim expresia lui κ din (11.13):

$$\frac{d[R]}{dt} = -\kappa_0 \cdot e^{\alpha \cdot \beta \cdot [R]} \cdot [R] \quad (11.15)$$

Separăm acum variabilele:

$$0 = e^{-\alpha \cdot \beta \cdot [R]} \cdot [R]^{-1} \cdot d[R] + \kappa_0 \cdot dt \quad (11.16)$$

Prin integrare rezultă:

$$t = \frac{\int_{[R]}^{[R]_0} \frac{dx}{x \cdot e^{\alpha \cdot \beta \cdot x}}}{\kappa_0}, \quad \text{care este o dependență } t = t(R) \quad (11.17)$$

Reprezentând grafic această dependență (Figura 11.1a)) și inversând apoi graficul obținut, se obține dependența $R = R(t)$ (Figura 11.1b)):

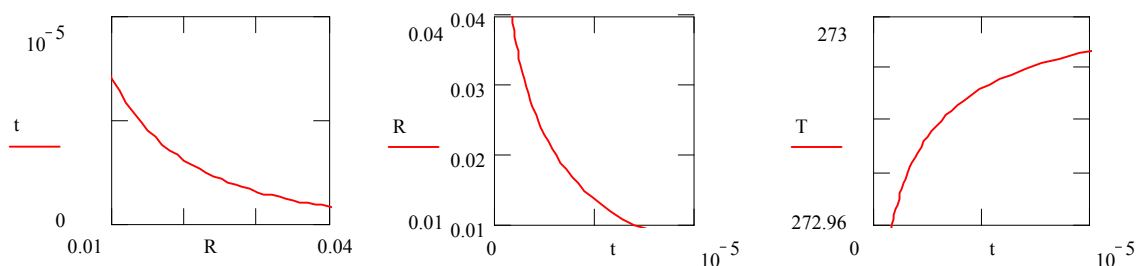
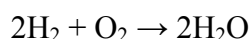


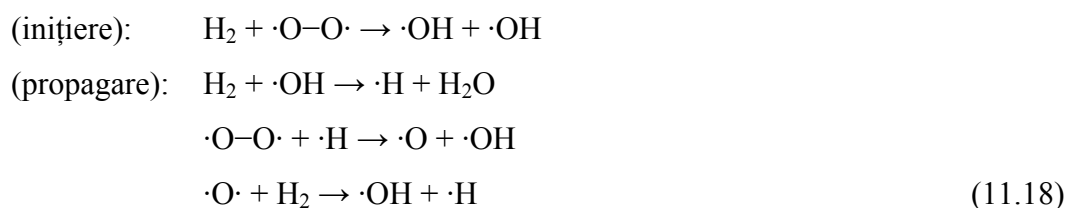
Figura 11.1: Fenomenul exploziei – diagrame timp t (s), reactant R (mol/l), temperatură T (K)
(a) $t = t([R])$, (b) $[R] = [R](t)$, (c) $T = T(t)$

Fenomenul exploziei este justificat de faptul că pantele curbelor $R = R(t)$ și $T = T(t)$ sunt verticale în $t = 0$ (Figura 11.1b) și c)); consumarea întregii cantități de reactant R corespunde unui timp foarte scurt, așa cum se poate observa pe grafice, care au fost ridicate pentru $\alpha = 1$, $\beta = 40$ și $\kappa_0 = 10^5$. Punctul final al exploziei are bineînțeles pantele la curbele $R = R(t)$ și $T = T(t)$ nule.

Studiul experimental asupra exploziei care se produce la reacția dintre oxigen și hidrogen:



a permis stabilirea următorului mecanism:



Au mai fost puse în evidență și alte reacții secundare, cum ar fi:



Pe lângă temperatură și presiunea joacă un rol foarte important. Figura 11.2 prezintă diagrama $\log(\text{presiune}) - \text{temperatură}$ pentru amestecul hidrogen + oxigen; aria hașurată reprezintă zona în care se produce explozia termică. Prezența regiunii (RS) se explică prin favorizarea reacțiilor secundare de tipul (11.19).

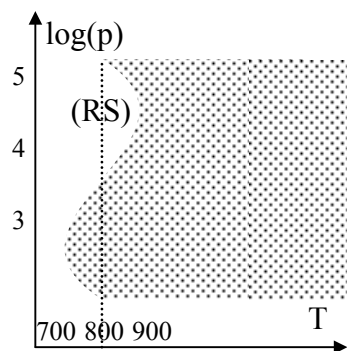


Figura 11.2: Explozia $\text{H}_2 + \text{O}_2$

Cataliza omogenă

Dacă energia de activare a unei reacții este mare, numai o mică proporție de ciocniri moleculare dau reacție. *Catalizatorii* au rolul de a micșora energia de activare a reacției, oferind altă cale, care evită etapa lentă, determinantă de viteză a reacției necatalizate și conduce la o viteză de reacție mărită, la aceeași temperatură.⁶⁵

Iată un exemplu de reacție catalizată: energia de activare pentru descompunerea H_2O_2 în soluție este de $76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; reacția este lentă la temperatura camerei. Dacă se adaugă iod în cantități mici, energia de activare scade la $57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ și viteza de reacție crește de 2000 de ori.

Enzimele sunt catalizatori biologici; ele sunt foarte specifice și pot avea efect spectaculos asupra reacțiilor pe care le controlează. Energia de activare pentru hidroliza acidă a zaharozii este de $107 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; în prezența enzimei zaharază energia se reduce la $36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ și procesul de hidroliză este accelerat de 10^{12} ori la temperatura corpului (310 K).

Un *catalizator omogen* este în aceeași fază cu amestecul de reacție. Există și *catalizatori eterogeni* (situați în altă fază decât amestecul de reacție), cum este cazul unui catalizator solid pentru o reacție în fază gazoasă.

Figura 11.3 prezintă tunelarea drumului de la reactanți la produșii de reacție prin intermediul catalizatorilor.

Cele două tipuri importante de cataliză omogenă sunt cataliza bazică și cataliza acidă. Ele sunt implicate în mod frecvent în multe reacții organice, fie separat, fie împreună. Cel mai simplu mod de acțiune al lor este prin *mecanismul Brønsted*.

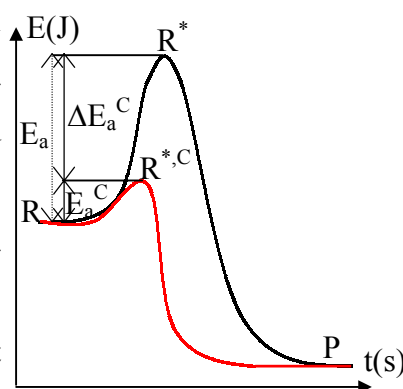
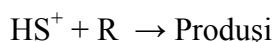
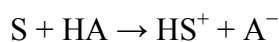


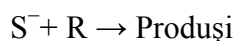
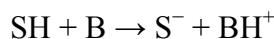
Figura 11.3: Tunelarea energetică cu catalizatori

Astfel, *cataliza acidă Brønsted* reprezintă transferul unui proton către substratul S de la un acid HA:



Acest proces este procesul primar în solvoliza esterilor^{66,67}, tautomeria cetoenolică și inversia zaharozei.

Cataliza bazică Brønsted reprezintă transferul unui ion de hidrogen de la substratul S la o bază B:



Această reacție este etapa primară în izomerizarea și halogenarea compușilor organici, precum și la reacțiile Claisen și aldolice.

Autocataliza

Fenomenul de *autocataliză* reprezintă accelerarea unei reacții datorită produșilor ei.^{68,69}

De exemplu, fie o reacție de tipul:



Acesta este un exemplu tipic de reacție autocatalizată: viteza de reacție crește odată cu formarea produșilor de reacție.

Fie o reacție care se desfășoară după mecanismul (11.20) în care participă o moleculă de R pentru a forma o moleculă de P; în acest caz, legea de viteză se scrie astfel:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \kappa \cdot [R] \cdot [P] = \kappa \cdot ([R]_0 + [P]_0 - [P]) \cdot [P] \quad (11.21)$$

care integrată duce la:

$$C = \frac{1}{[R]_0 + [P]_0} \cdot \ln \frac{[P]}{[R]_0 + [P]_0 - [P]} - \kappa \cdot t \quad (11.22)$$

Rezolvând constanta de integrare din condițiile inițiale obținem:

$$\ln \frac{[P]_0}{[R]_0} = \ln \frac{[P]}{[R]_0 + [P]_0 - [P]} - \kappa \cdot ([R]_0 + [P]_0) \cdot t \quad (11.23)$$

sau:

$$\frac{[P]}{[R]_0 + [P]_0 - [P]} = \frac{[P]_0}{[R]_0} \cdot e^{\kappa \cdot ([R]_0 + [P]_0) \cdot t} \quad (11.24)$$

de unde:

$$[P] \cdot \left(1 + \frac{[P]_0}{[R]_0} \cdot e^{\kappa \cdot ([R]_0 + [P]_0) \cdot t}\right) = ([R]_0 + [P]_0) \cdot \frac{[P]_0}{[R]_0} \cdot e^{\kappa \cdot ([R]_0 + [P]_0) \cdot t} \quad (11.25)$$

Ecuția (11.25) ne permite să obținem concentrația [P]:

$$[P] = [P]_0 \cdot \frac{[R]_0 + [P]_0}{[R]_0 \cdot e^{-\kappa \cdot ([R]_0 + [P]_0) \cdot t} + [P]_0} \quad (11.26)$$

Ecuția (11.26) este reprezentată grafic în Figura 11.4, pentru $[P]_0 = 0.1$, $[R]_0 = 0.99$, $k = 4$.

Viteza reacției se obține prin derivarea ecuației (11.26), folosind ecuația (11.21).

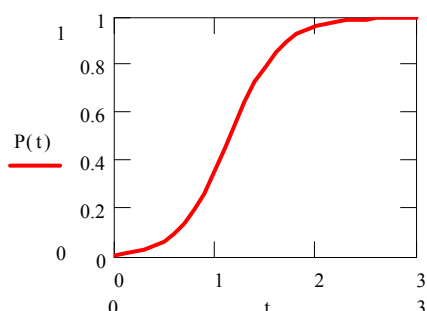


Figura 11.4 : Variația concentrației de produs într-o reacție autocatalitică

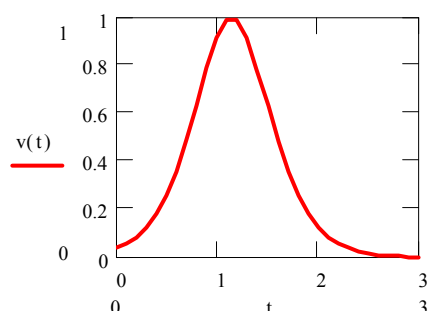


Figura 11.5: Viteza de variație a concentrației de produs de reacție într-o reacție autocatalitică

Se observă că ea este mică la început și crește odată cu formarea produsului P până la valoarea sa maximă pentru $[P] = [R]$, după care scade din nou, așa cum se poate remarca din Figura 11.5.

Ex.11.1. După cât timp viteza unei reacției autocatalitice este maximă?

$$R: \ln([R]_0/[P]_0)/(\kappa \cdot ([R]_0 + [P]_0)) = 1.148 \text{ s.}$$

Importanța industrială a autocatalizei este semnificativă. Astfel, autocataliza apare în reacțiile de oxidare. În aceste cazuri, studiul autocatalizei permite maximizarea vitezei de reacție prin asigurarea continuă a concentrațiilor optime de reactant și de produs (proces industriale automatizate).

Reacții oscilante

O consecință a autocatalizei o reprezintă posibilitatea de a varia concentrațiile reactanților, intermediarilor și produșilor periodic, în spațiu și timp. Figura 11.6 reprezintă două ipostaze temporale ale distribuției spațiale a produșilor de reacție prin frontul de undă al concentrației în vecinătatea unui electrod care participă la reacție în calitate de reactant.

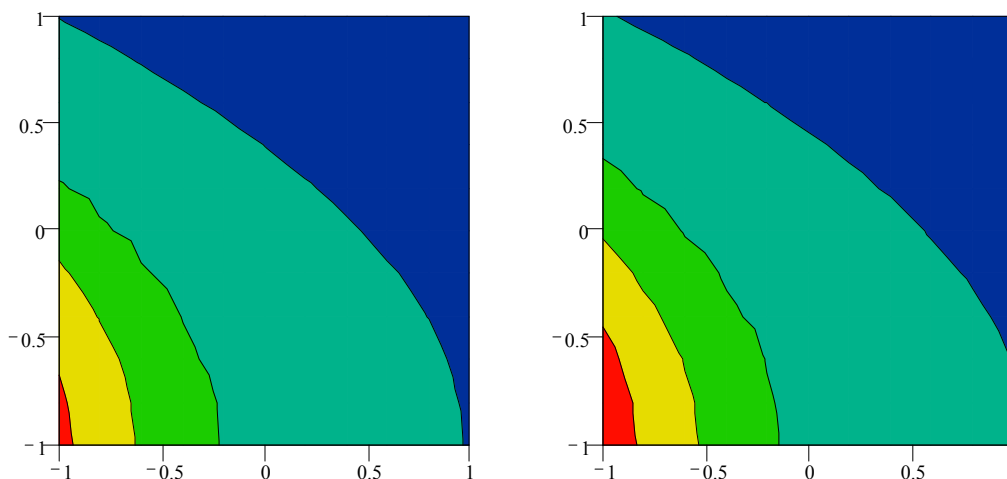


Figura 11.6: Gradientul de concentrație într-o reacție oscilantă
(a) la momentul t , (b) la momentul $t + \Delta t$

Reacțiile oscilante reprezintă mai mult decât o curiozitate de laborator. Dacă în procesele industriale apar în puține cazuri, în sistemele biochimice există numeroase exemple de reacții oscilante. De exemplu, reacțiile oscilante mențin ritmul cardiac.

O caracteristică generală a reacțiilor oscilante este că toți participanții din lanțul de reacție oscilează în aceleași condiții, cu aceeași frecvență dar cu defazaj diferit.

Modelul Lotka – Volterra de oscilație autocatalitică

A. Lotka⁷⁰ a propus pentru prima dată un mecanism de reacție complexă în fază omogenă care manifestă oscilații amortizate. Zece ani mai târziu, în lucrarea sa⁷¹, Lotka modifică mecanismul propus în 1910 pentru a genera oscilații neamortizate. Mecanismul se numește Lotka-Volterra și este prezentat în continuare.

Se consideră următoarea schemă de reacții:



Ultima ecuație, (11.27d), reprezintă un proces de extracție a produsului de reacție P, iar etapele (11.27a) și (11.27b) sunt autocatalitice. În modelul Lotka–Volterra de mecanism de reacție, concentrația reactantului R se menține constantă (de exemplu prin adaos în vasul de

reacție sau prin intermediul unui echilibru între două faze nemiscibile, după cum este necesar). Aceste restricții fac ca concentrațiile intermediarilor X și Y să fie variabile:

$$\frac{d[X]}{dt} = v_{(29a)} - v_{(29b)} = \kappa_1 \cdot [R] \cdot [X] - \kappa_2 \cdot [X] \cdot [Y] \quad (11.28)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = v_{(29b)} - v_{(29c)} = \kappa_2 \cdot [X] \cdot [Y] - \kappa_3 \cdot [Y] \quad (11.29)$$

Ecuțiile (11.28) și (11.29) formează un sistem de ecuații diferențiale cu funcțiile $[X] = [X](t)$ și $[Y] = [Y](t)$. Acest sistem se poate rezolva simplu pe cale numerică. În acest sens, ecuațiile (11.28) și (11.29) devin:

$$x_{n+1} = x_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot x_n \cdot (\kappa_1 \cdot [R] - \kappa_2 \cdot y_n) \quad (11.30)$$

$$y_{n+1} = y_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot y_n \cdot (\kappa_2 \cdot x_n - \kappa_3) \quad (11.31)$$

Cu valorile numerice:

$$x_0 = [X]_0 = 1, y_0 = [Y]_0 = 1, \kappa_1 = 3, \kappa_2 = 4, \kappa_3 = 5, [R] = 2 \quad (11.32)$$

se pot genera șirurile numerice $(x_n)_{n \geq 0}$ și $(y_n)_{n \geq 0}$ corespunzătoare șirului temporal $(t_n)_{n \geq 0}$.

Pentru a obține o cât mai fidelă reprezentare a mecanismului, este necesară o foarte fină divizare a coordonatei temporale în simularea numerică. Astfel, considerând șirul $t_n = n/10^5$ cu $n = 0, 1, \dots, 5 \cdot 10^5$ se obțin următoarele reprezentări (Figurile 11.7 și 11.8) pentru concentrațiile intermediarilor $[X] = (x_n)_{n \geq 0}$ și $[Y] = (y_n)_{n \geq 0}$:

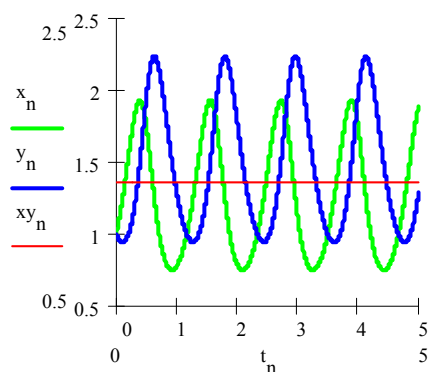


Figura 11.7: Oscilațiile intermediarilor în mecanismul L-V

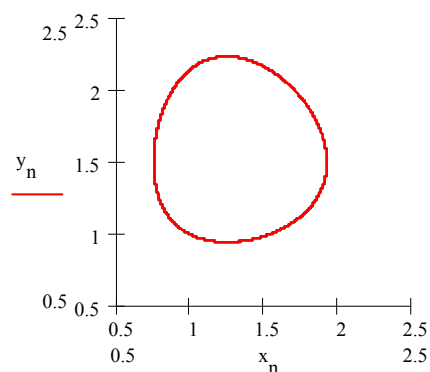


Figura 11.8: Traectoria de variație $([X],[Y])$ în mecanismul L-V

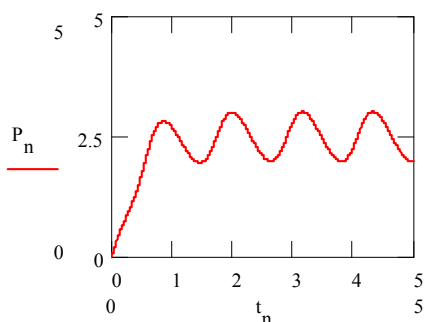


Figura 11.9: Variația concentrației de produs în mecanismul L-V

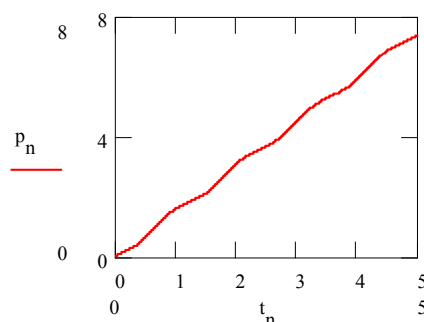


Figura 11.10: Acumularea de produs în mecanismul L-V

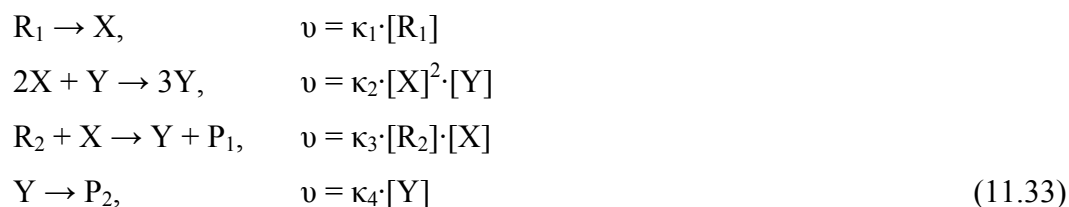
Concentrația de produs de reacție [P] evoluează în timp prin P_n în Figura 11.9 (s-a folosit ecuația 11.27c și 11.27d, luând $\kappa_4 = 3$).

Efectuând regresia după concentrația [P] în funcție de timp rezultată din ecuația (11.27c) și reprezentată prin p_n în Figura 11.10, valoarea pantei regresiei ne dă viteza medie de formare egală cu 1.481.

Sunt câteva remarci de făcut: o primă observație este că suma concentrațiilor medii ale intermediarilor se păstrează în timp, așa cum arată și ecuația de regresie xy_n (panta ecuației de regresie este nulă). Această sumă medie este $M([X]) + M([Y]) = 1.365$; de aici rezultă că și concentrațiile medii ale intermediarilor rămân constante în timp; valorile acestor concentrații medii sunt $M([X]) = 1.468$ și $M([Y]) = 1.263$.

Model de oscilații amortizate

Fie un proces chimic ce se desfășoară după următorul model de mecanism de reacție:



La fel ca și la modelul Lotka – Volterra, concentrațiile reactanților R_1 și R_2 se mențin constante pe parcursul desfășurării procesului.

Rezolvarea modelului se începe cu scrierea ecuațiilor de variație pentru intermediari:

$$\frac{d[X]}{dt} = v_{(34a)} - 2 \cdot v_{(34b)} - v_{(34c)} = \kappa_1 \cdot [R_1] - 2 \cdot \kappa_2 \cdot [X]^2 \cdot [Y] - \kappa_3 \cdot [R_2] \cdot [X] \quad (11.34)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = 2 \cdot v_{(34b)} + v_{(34c)} - v_{(34d)} = 2 \cdot \kappa_2 \cdot [X]^2 \cdot [Y] + \kappa_3 \cdot [R_2] \cdot [X] - \kappa_4 \cdot [Y] \quad (11.35)$$

Ecuațiile (11.34) și (11.35) formează un sistem de ecuații diferențiale cu funcțiile $[X] = [X](t)$ și $[Y] = [Y](t)$. Și acest sistem se poate rezolva ușor pe cale numerică. Se scriu ecuațiile (11.34; 11.35) astfel:

$$x_{n+1} = x_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot (\kappa_1 \cdot [R_1] - x_n \cdot (2 \cdot \kappa_2 \cdot x_n \cdot y_n + \kappa_3 \cdot [R_2])) \quad (11.36)$$

$$y_{n+1} = y_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot (x_n \cdot (2 \cdot \kappa_2 \cdot x_n \cdot y_n + \kappa_3 \cdot [R_2]) - \kappa_4 \cdot y_n) \quad (11.37)$$

Cu valorile numerice:

$$x_0 = 0, y_0 = 1, \kappa_1 = 3, \kappa_2 = 4, \kappa_3 = 5, \kappa_4 = 7, [R_1] = 2, [R_2] = 2 \quad (11.38)$$

se pot genera șirurile numerice $(x_n)_{n \geq 0}$ și $(y_n)_{n \geq 0}$ corespunzătoare șirului temporal $(t_n)_{n \geq 0}$.

Considerând șirul $t_n = n/100000$ cu $n = 0, 1, \dots, 300000$ se obțin reprezentările din Figura 11.11 pentru concentrațiile intermediarilor $[X] = (x_n)_{n \geq 0}$ și $[Y] = (y_n)_{n \geq 0}$:

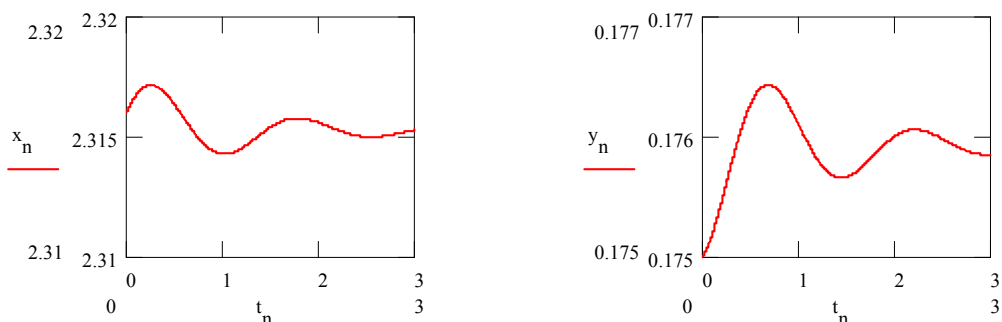


Figura 11.11: Oscilații amortizate în reacții chimice
 (a) concentrația intermediarului X, (b) concentrația intermediarului Y

Figura 11.11 arată că sistemul tinde la o stare de echilibru caracterizată de un raport al concentrațiilor celor doi intermediari. Sistemul de intermediari face practic oscilații amortizate în jurul valorii raportului de echilibru pentru aceștia.

Același lucru îl arată și graficul care reprezintă concentrația de intermediar [Y] în funcție de concentrația de intermediar [X] din Figura 11.12.

Valorile obținute pentru concentrațiile de echilibru sunt $[X] = 2.315$ și $[Y] = 0.176$ iar raportul de echilibru este $[X]/[Y] = 13.53$.

Dependența de timp (t_n) $_{n \geq 0}$ a acumulării produșilor de reacție $[P_1] = (p1_n)_{n \geq 0}$ și $[P_2] = (p2_n)_{n \geq 0}$ este redată în

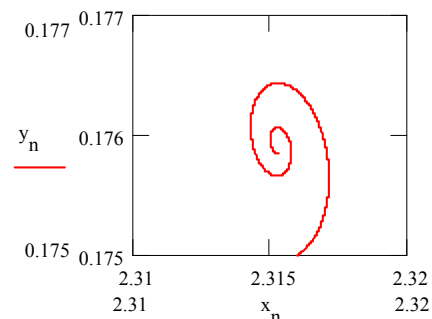


Figura 11.12: Traiectoria de oscilație amortizată ($[X]$, $[Y]$)

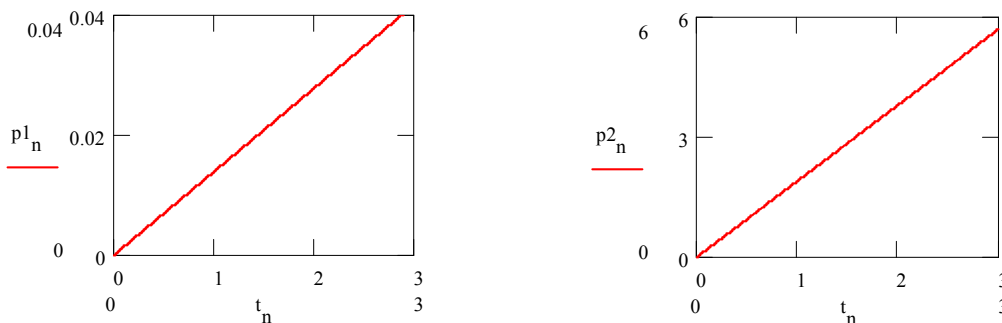


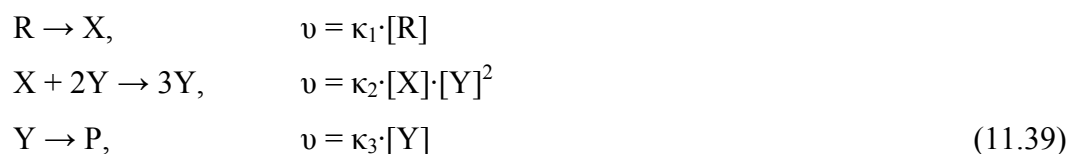
Figura 11.13: Variația liniară a cantității de produși în reacții oscilante amortizate

Figura 11.13 care arată că concentrația produșilor de reacție variază de această dată liniar, chiar dacă concentrația intermediarilor X și Y oscilează spre valoarea de echilibru.

Modelul brusselator de oscilație autocatalitică

Modelul brusselator a fost inițiat de un grup din Bruxelles condus de Ilya Prigogine și introduce pentru prima dată mecanismul unei reacții a cărei schemă de evoluție converge către

un atractor.⁷² Mai mulți autori au modificat această variantă și au studiat sistemele care funcționează după aceste mecanisme.^{73,74} O variantă simplificată este prezentată în continuare:



Ca și în cazurile anterioare, se face presupunerea că concentrația reactantului R se menține constantă, iar produsul P se poate extrage din sistem printr-o reacție de tipul (11.33d).

Intermediarii sunt și de această dată X și Y. Ecuatiile de viteză ale acestora, scrise pe baza mecanismului (11.39) sunt:

$$\frac{d[X]}{dt} = v_{(39a)} - v_{(39b)} = \kappa_1 \cdot [R] - \kappa_2 \cdot [X] \cdot [Y]^2 \quad (11.40)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = v_{(39b)} - v_{(39c)} = \kappa_2 \cdot [X] \cdot [Y]^2 - \kappa_3 \cdot [Y] \quad (11.41)$$

Deși ecuațiile (11.40) și (11.41) par mai simple la prima vedere, sunt chiar mai complicat de rezolvat prin integrare decât (11.28-11.29) sau (11.34-11.35). Mai mult, încă nu a fost raportată în literatura de specialitate integrarea acestora pe cazul general descris de (11.40-11.41). În plus, ecuațiile (11.40-11.41) nu duc la un model atractor indiferent de valorile constantelor de viteză și ale concentrațiilor [R], [X]₀ și [Y]₀. Încercarea de a rezolva (11.40-11.41) este plină de surprize. Pentru cele mai multe valori se obține un sistem care evoluează către o poziție de echilibru; există valori pentru care se regăsesc oscilații amortizate către echilibru; oscilațiile periodice neamortizate au însă și ele o pondere însemnată, fapt dovedit de majoritatea sistemelor vii, în care procesele biochimice celulare se bazează pe astfel de oscilații. Un exemplu în acest sens sunt procesele care se desfășoară în inimă; pulsațiile periodice ale inimii se datorează unor procese de acest tip. Importanța acestor procese este majoră. Acesta a și fost motivul pentru care în 1977 lui Ilya Prigogine i-a fost conferit Premiul Nobel pentru Chimie, pentru studiile sale teoretice asupra sistemelor disipative.

Ecuatiile (11.40-11.41) se simplifică însă⁷⁵ dacă se aleg [R] = 1, $\kappa_1 = 1$ și $\kappa_3 = 1$, când sistemul de ecuații diferențiale devine:

$$\dot{x} = 1 - \kappa_2 \cdot x \cdot y^2; \quad \dot{y} = \kappa_2 \cdot x \cdot y^2 - y \quad (11.42)$$

unde derivata în raport cu timpul a variabilei x a fost notată cu \dot{x} . Nici acest sistem de ecuații diferențiale (11.42) nu oferă însă mai multe șanse în rezolvarea sa exactă.

Simularea numerică însă se realizează pe aceeași cale. Astfel, scriem ecuațiile iterative de variație pentru (11.42):

$$x_{n+1} = x_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot (1 - \kappa_2 \cdot x_n \cdot y_n^2); \quad y_{n+1} = y_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot (\kappa_2 \cdot x_n \cdot y_n^2 - y_n) \quad (11.43)$$

Alegând acum $\kappa_2 = 0.88$ și considerând două cazuri, primul în care concentrațiile inițiale ale intermediarilor sunt $x_{1,0} = [X]_{1,0} = 1.5$ și $y_{1,0} = [Y]_{1,0} = 2$ și al doilea caz cu $x_{2,0} = [X]_{2,0} = 2$ și $y_{2,0} = [Y]_{2,0} = 2.5$ și șirul $t_n = n/100$ cu $n = 0,1..150$ se obțin următoarele reprezentări pentru concentrațiile intermediarilor $[X] = (x_n)_{n \geq 0}$ și $[Y] = (y_n)_{n \geq 0}$ (Figura 11.14):

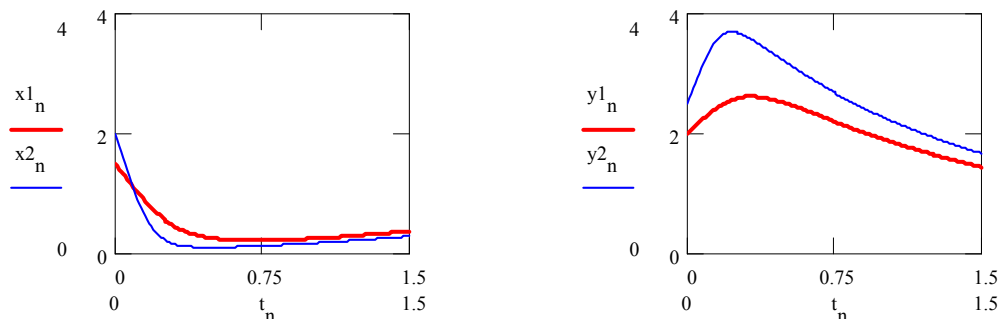


Figura 11.14: Variații ale concentrațiilor intermediarilor până la intrarea pe atractor pentru două cazuri cu condiții inițiale diferite ale unui sistem

iar graficul de variație a lui $[Y]$ în funcție de $[X]$ și variația în timp a acumulării de produs de reacție este (Figura 11.15):

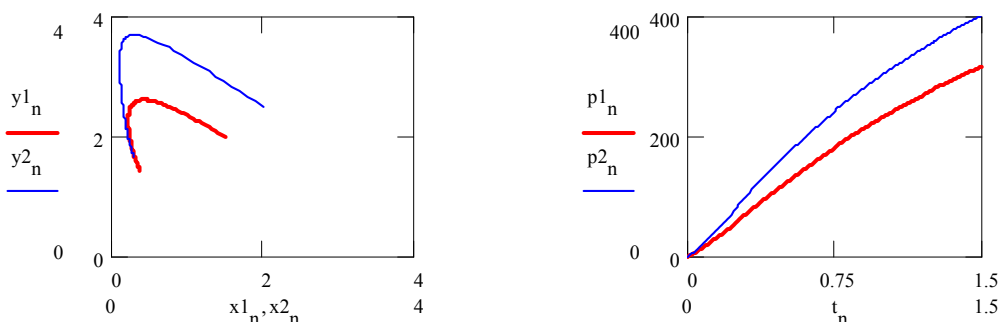


Figura 11.15: (a) Intrarea pe aceeași orbită de gravitație a lui $[Y]$ în raport cu $[X]$ pentru (b) cantități diferite de produs rezultat în două cazuri cu condiții inițiale diferite

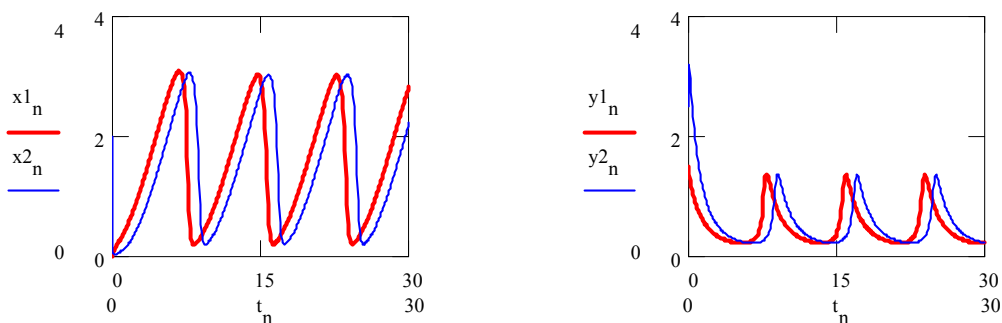


Figura 11.16: Evoluția periodică cu aceeași perioadă de oscilație $T = 0.226$ s a lui: (a) $[X]$ și (b) $[Y]$, pentru două cazuri cu condiții inițiale diferite

Dacă Figurile 11.14 a, b par a nu spune mare lucru iar Figura 11.15b pare să confirme acest lucru, Figura 11.15a arată că deși cele două sisteme pleacă de la valori diferite ale

concentrațiilor intermediarilor, se ajunge destul de repede ca în ambele cazuri sistemul să evolueze pe aceeași traiectorie.

Mărind acum intervalul de timp prin alegerea unui nou $n = 0, 1..3000$ se obțin următoarele reprezentări pentru concentrațiile intermediarilor $[X]_1 = (x1_n)_{n \geq 0}$, $[X]_2 = (x2_n)_{n \geq 0}$, $[Y]_1 = (y1_n)_{n \geq 0}$ și $[Y]_2 = (y2_n)_{n \geq 0}$ pentru cele două cazuri 1 și 2 ale sistemului ales (Figura 11.16).

După cum se vede, chiar dacă nu evoluează pe aceleași valori, se înregistrează aceeași perioadă și aceeași amplitudine a oscilațiilor. Graficul dependenței lui $[Y]$ în funcție de $[X]$ pentru cele două cazuri și acumularea de produs sunt redată în Figura 11.17:

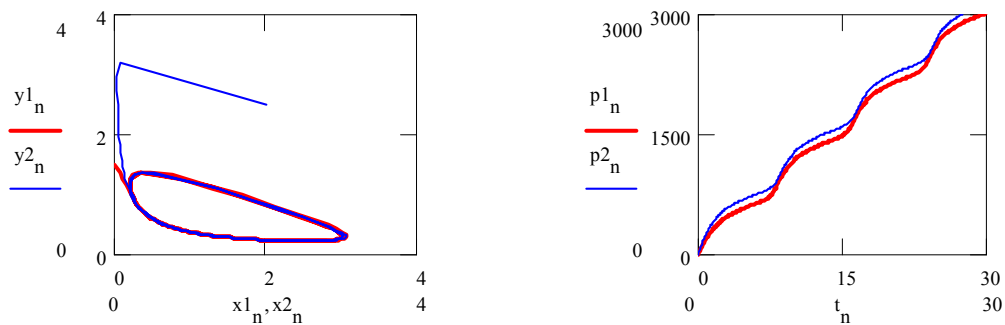


Figura 11.17: (a) Convergența pe atractor a sistemului brusselator independent de condițiile inițiale și (b) cantități diferite de produs rezultat

Diferența față de Lotka-Volterra este următoarea: LV oscilează în jurul valorilor inițiale ale concentrațiilor intermediarilor, în timp ce modelul brusselator converge în timp la aceeași ecuație de variație independent de valorile inițiale ale concentrațiilor intermediarilor. De fapt, nu pentru orice valori ale acestora apare atractorul; pentru un k_2 dat, există valori minime $y_{0,min}$ și $x_{0,min}$ de la care apar oscilațiile periodice și sistemul tinde către curba reprezentată în Figura 11.17.

12. Dinamica moleculară de reacție

În acest capitol, reacțiile chimice vor fi tratate din punctul de vedere al fenomenelor care au loc la nivel molecular.

Există patru modele frecvent folosite în acest tip de abordare, care de altfel vor constitui obiectul analizei în detaliu: teoria ciocnirilor, teoria difuziei, teoria complexului activat și teoria suprafețelor de potențial.

Teoria ciocnirilor

Este utilă pentru analiza reacțiilor dintre specii simple în fază gazoasă. Cu ajutorul ei se poate calcula constanta de viteză din parametri de stare.^{76,77}

Să presupunem următoarea reacție:



Fie Z_{12} numărul de ciocniri dintre R_1 și R_2 din unitatea de volum și în unitatea de timp, numit *densitate de ciocniri*.

Expresia densității de ciocniri se deduce succesiv din relațiile:

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m_0} \right)^{1/2} \quad (\text{Ex. 3.2.}), \quad \bar{v}_r = \sqrt{2} \cdot \bar{v} \quad (\text{viteză relativă}), \quad z_1 = \sigma \cdot \bar{v}_r \cdot N_2/V, \quad (12.2)$$

unde z_1 – frecvența de ciocnire a unei molecule de R_2 , σ – secțiunea de ciocnire, N_2 număr de molecule R_2 din volumul V).

Înmulțind cu N_1/V , numărul de molecule de R_1 din unitatea de volum, rezultă:

$$Z_{12} = N_1 z_1 = N_1 N_2 \frac{\sigma}{V^2} \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (12.3)$$

unde s-a înlocuit masa unei molecule cu masa redusă μ ;

Se mai folosesc relațiile:

$$\mu = \frac{m_{01} \cdot m_{02}}{m_{01} + m_{02}}, \quad N_1 = N_A \cdot [R_1] \cdot V, \quad N_2 = N_A \cdot [R_2] \cdot V \quad (12.4)$$

și rezultă:

$$Z_{12} = N_A^2 \cdot \sigma \cdot [R_1] \cdot [R_2] \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (12.5)$$

Nu toate aceste ciocniri sunt eficiente pentru transformarea reactanților în produși. Doar acele ciocniri în care energia implicată este suficient de mare sunt efective.

Este deci necesar să evaluăm funcția de distribuție a energiilor moleculelor.

Moleculele de gaz au energii cinetice cuprinse între 0 și ∞ cu variație continuă și sunt distribuite după o funcție de distribuție de tip Maxwell; rămâne să stabilim expresia acestei funcții de distribuție. Notăm această funcție de distribuție cu h . Folosim ecuația (3.11), care dă expresia distribuției modulului vitezei moleculelor:

$$f(s) = \alpha \cdot s^2 \cdot e^{-Ms^2 / 2RT} \quad (12.6)$$

Exprimând acum energia cinetică, $u(s)$, există relația:

$$f(s) = h(u(s)) = h\left(\frac{Ms^2}{2}\right) \quad (12.7)$$

deoarece este o singură funcție de distribuție a vitezelor.

Această expresie încă nu rezolvă problema; trebuind identificat h . Relația (12.2) se poate exprima astfel:

$$f(s) = \frac{2\alpha}{M} \cdot \frac{Ms^2}{2} \cdot e^{-\frac{Ms^2}{2} \cdot \frac{1}{RT}} \quad (12.8)$$

de unde $h(U)$ este:

$$h(U) = \frac{2\alpha}{M} \cdot u \cdot e^{-\frac{u}{RT}} = \beta \cdot U \cdot e^{-\frac{u}{RT}} \quad (12.9)$$

În identificarea lui β se ține seama de:

$$\int_0^{\infty} h(u) du = 1 \Rightarrow \beta = \frac{1}{(RT)^2} \quad (12.10)$$

și $h(u)$ are expresia:

$$h(u) = \frac{u}{(RT)^2} \cdot e^{-\frac{u}{RT}} \quad (12.11)$$

În Figura 12.1 sunt reprezentate funcția de distribuție $h(U,RT)$ și funcția de probabilitate $H(U,RT) = \int_{[0,U]} h(x,RT) dx$ pentru diferite valori ale produsului $RT = 1, 2, 3$.

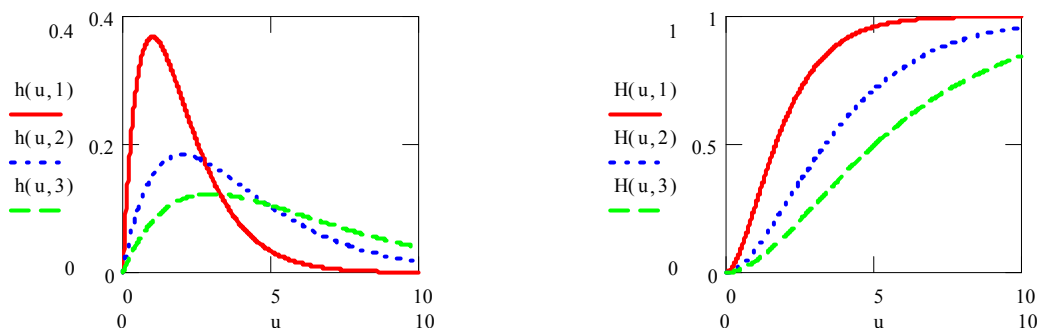


Figura 12.1: Distribuția moleculelor după energii așa cum rezultă din modelul Maxwell-Boltzmann (a) funcția de distribuție, (b) funcția de probabilitate

În aceste grafice se observă că odată cu creșterea temperaturii (creșterea produsului kT) crește probabilitatea de a găsi molecule cu energie u mai mare.

Această energie este foarte importantă în ciocnirile între reactanți, când transformarea acestora în produși de reacție se petrece atunci când energia acestora depășește un prag, E_a numit energie de activare.

Se poate calcula expresia probabilității pentru energiile mai mari decât E_a ; aceasta având expresia:

$$P(U > E_a) = \int_{E_a}^{\infty} h(u) du = \left(1 + \frac{E_a}{RT}\right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12.12)$$

Viteza de reacție este produsul dintre densitatea de ciocniri (relația 12.5) și probabilitatea ca ciocnirea să aibă energie suficientă (relația 12.12):

$$v = Z_{12} \cdot P(U > E_a) = N_A^2 \cdot \sigma \cdot [R_1] \cdot [R_2] \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{E_a}{RT}\right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12.13)$$

Din (12.13) se poate scoate expresia constantei de viteză (vezi 12.1):

$$\kappa = N_A^2 \cdot \sigma \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{E_a}{RT}\right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12.14)$$

Tabelul 12.1 conține câteva valori pentru factorul preexponențial și energia de activare E_a obținute experimental pentru legea Arrhenius de variație a constantei de viteză cu temperatura, dedusă din observații experimentale (vezi ecuația 9.31):

Tabelul 12.1. Parametrii Arrhenius pentru reacții în fază gazoasă

Reacția	$A(l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$E_a(J \cdot mol^{-1})$	P (factor steric)
$2NOCl \rightarrow 2NO + 2Cl$	$9.4 \cdot 10^9$	$1.02 \cdot 10^5$	0.16
$2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$	$6.3 \cdot 10^7$	0	$2.5 \cdot 10^{-3}$
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	$1.2 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^{-6}$
$K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$	10^{12}	0	4.8

În Figura 12.2a se prezintă variația constantei $\kappa = \kappa(T, E_a/R)$ pentru diferite valori ale raportului $E_a/R = 10^4, 2 \cdot 10^4, 4 \cdot 10^4$, obținută din ecuația (12.14), și comparativ alăturat (Figura 12.2b) obținută din ecuația Arrhenius (9.31), în domeniul de temperaturi $T \in [100 \text{ K}, 1000 \text{ K}]$.

În Figura 12.2a, a 3-a curbă, se observă că energii de activare mai mari necesită temperaturi mai mari pentru a evolua cu aceeași constantă de viteză (prima curbă și a 2-a curbă). Figura 12.2b arată că abaterile modelului energetic Maxwell-Boltzmann de la legea Arrhenius observată experimental sunt nesemnificative pe scara logaritmică (factorul preexponențial nu influențează semnificativ constanta de viteză).

De asemenea, graficele prezintă o variație foarte mare a constantei de viteză între limitele de temperatură precizate, însă trebuie să se țină seama că modelul teoretic se aplică numai fazelor gazoase ale reactanților, până la temperatura acestora de disociere, interval de temperatură care este, în realitate, mult mai mic pentru majoritatea gazelor.

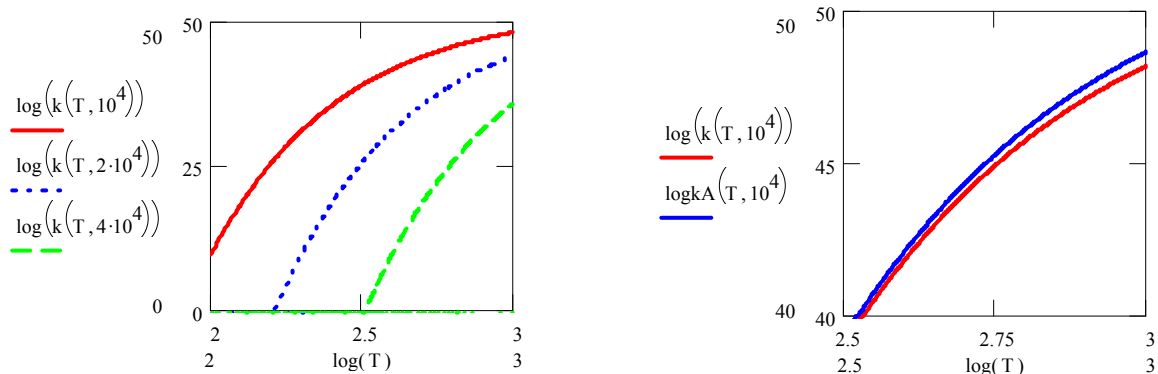


Figura 12.2: Exprimarea constantei de viteză la reacțiile în fază gazoasă (a) pe baza modelului Maxwell-Boltzmann și (b) comparație cu legea Arrhenius

Factorul steric

Pentru a corecta modelul teoretic (12.14) al ciocnirilor cu valorile observate ale constantelor de viteză, se introduce o corecție σ^* , numită *secțiune eficace* la secțiunea de ciocnire σ calculată din razele moleculare. Relația (12.14) devine:

$$\kappa = N_A^2 \cdot \sigma^* \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{E_a}{RT} \right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = N_A^2 \cdot \sigma \cdot P \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{E_a}{RT} \right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12.15)$$

unde $P = \sigma^*/\sigma$ se numește *factor steric*. În mod obișnuit, factorul steric s-a găsit cu câteva ordine de mărime mai mic decât 1 și este cauzat de forțele de respingere intermoleculare și de abaterea geometriei moleculare de la modelul sferic. Câteva valori sunt redată în tabelul 12.1. Explicația valorii supraunitare a factorului steric P din ultima linie a tabelului este că reacția se produce mai rapid decât se ciocnesc moleculele, și aceasta dovedește imperfecțiunea modelului.

Difuzia

În stare lichidă, fenomenul difuziei este cel care controlează mobilitatea moleculelor în solvent.⁷⁸

Fie un solvent S și o proprietate \wp care se manifestă în solvent prin fluxul său J_\wp . Proprietatea poate fi număr de particule, concentrație, temperatură, presiune, densitate sau orice altă mărime care manifestă un flux măsurabil. *Fluxul proprietății* J_\wp se definește ca variația proprietății \wp cu distanța x . De asemenea, fluxul de proprietate este de la valori mari ale proprietății către valorile mici, așa încât în relația de definiție apare semnul „-”:

$$J_\wp = -K \frac{d\wp}{dx}, J_\wp \text{ fluxul proprietății } \wp \quad (12.16)$$

Relația (12.16) introduce o nouă mărime J_\wp , *fluxul de proprietate*. Semnificația fizică a acestei mărimi este redată de următoarea afirmație: J_\wp este valoarea medie de proprietate ce

traversează unitatea de arie perpendiculară pe coordonata x în unitatea de timp în direcția pozitivă a parcurgerii coordonatei x .

Unitatea de măsură a fluxului J_ϕ se stabilește în funcție de unitatea de măsură a proprietății ϕ și ținând cont de afirmația de mai sus:

$$\langle J_\phi \rangle_{S.I.} = \langle \phi \rangle_{S.I.} \cdot m \cdot s^{-1}, \langle K \rangle_{S.I.} = m^2 \cdot s^{-1} \quad (12.17)$$

Constanta K depinde de proprietatea difuzată ϕ și de mediul de difuzie S , dar în general nu depinde de mărimea proprietății ϕ sau de alți parametri externi.

Pe baza relației (12.16) se definește fluxul de particule și de temperatură:

$$J_N = -K_N \cdot \frac{dN}{dx}, J_T = -K_T \cdot \frac{dT}{dx} \quad (12.18)$$

unde K_N și K_T sunt constantele de difuzie corespunzătoare.

Ecuatia (12.16) și toate formele sale sunt diferite exprimări ale *legii I a difuziei a lui Fick*.⁷⁹

Ecuatiile Einstein, Nernst-Einstein și Stokes-Einstein corelează coeficientul de difuzie K cu diferite alte mărimi măsurabile, cum ar fi mobilitatea ionică u , conductivitatea molară λ și viscozitatea mediului η :

$$K = \frac{uRT}{zF}, K = \frac{\lambda RT}{z^2 F^2}, K = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (12.19)$$

unde R , k , F au semnificațiile cunoscute iar z – sarcina unui ion în migrare într-un câmp electric, a – rază hidrodinamică.

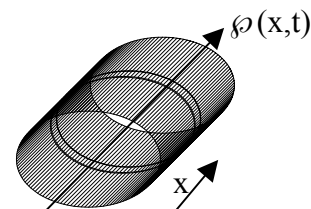
Dacă proprietatea măsurată este concentrația unui solvat R într-un solvent, atunci (12.16) ia forma:

$$J_{[R]} = -D \cdot \frac{d[R]}{dx} \quad (12.20)$$

unde: D este coeficientul de difuzie.⁸⁰

Proprietatea măsurată ϕ variază în raport cu o coordonată spațială x însă poate varia și în raport cu coordonata temporală t .

Fie un flux $J_\phi = J_\phi(x,t)$ al unei proprietăți $\phi(x,t)$ ce străbate o suprafață, ca în Figura 12.3.



La distanța x în direcția de propagare a proprietății considerăm un strat infinitezimal de grosime dx perpendicular pe direcția x . Se face presupunerea că în stratul dx nu există nici o sursă de proprietate; în această regiune are loc doar difuzarea proprietății ϕ .

Variația infinitezimală în timpul dt a proprietății ϕ în această regiune de grosime dx se poate exprima pe baza fluxurilor la intrarea în regiune $J_\phi(x,t)$ și la ieșirea din regiune $J_\phi(x+dx,t)$:

$$(\varphi(x,t+dt) - \varphi(x,t)) \cdot dx = (J_{\varphi}(x,t) - J_{\varphi}(x+dx,t)) \cdot dt \quad (12.21)$$

Ecuția diferențială (12.21) se împarte cu $dx \cdot dt$ și rezultă:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial J_{\varphi}(x,t)}{\partial x} \quad (12.22)$$

Folosind acum (12.16), rezultă:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x,t)}{\partial x^2} \quad (12.23)$$

Ecuția cu derivate parțiale (12.23) exprimă *legea a II-a a lui Fick a difuziei axiale*.

Fenomenul difuziei este deseori însoțit de fenomenul de *convecție*, care este transportul de proprietate datorat mișcării solventului S. Fie v_S viteza de deplasare a solventului. Deplasarea solventului induce o variație de flux de proprietate. Fie fluxul de proprietate indus de fenomenul de convecție $J_S(x,t)$. În acest caz, (12.22) devine:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = - \left(\frac{\partial J_{\varphi}(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial J_S(x,t)}{\partial x} \right) \quad (12.24)$$

Termenul ce conține pe J_S din (12.24) este cauzat de deplasarea în direcția axei x a solventului și pentru acesta fluxul J_S este chiar $\varphi \cdot v_S$:

$$\frac{\partial J_S(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial (\varphi(x,t) \cdot v_S(x,t))}{\partial x} = \varphi(x,t) \cdot \frac{\partial v_S(x,t)}{\partial x} + v_S(x,t) \cdot \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial x} \quad (12.25)$$

Introducând (12.25) în (12.24) și folosind (12.23) se deduce ecuația generală a difuziei axiale cu convecție:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x,t)}{\partial x^2} - \varphi(x,t) \cdot \frac{\partial v_S(x,t)}{\partial x} - v_S(x,t) \cdot \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial x} \quad (12.26)$$

Pentru cazul simplu, când viteza nu depinde de coordonata x , prima derivată parțială se anulează și (12.26) devine:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x,t)}{\partial x^2} - v_S(t) \cdot \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial x} \quad (12.27)$$

Modelul discutat anterior, în care proprietatea depindea de o coordonată spațială și o coordonată temporală se poate ușor acum generaliza pentru cazul când proprietatea variază în raport cu toate cele 3 coordonate spațiale, derivatele parțiale spațiale fiind înlocuite de operatorul de derivare al lui Laplace Δ :

$$\Delta = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \cdot \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \vec{k} \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} \cdot \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \vec{k} \right) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

când ecuația (12.26) se înlocuiește cu:

$$\frac{\partial \varphi(x,y,z,t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \varphi(x,y,z,t) - \vec{\nabla}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \varphi(x,y,z,t) v(x,y,z,t) \quad (12.28)$$

iar ecuația (12.23) devine:

$$\frac{\partial \varphi(x, y, z, t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \varphi(x, y, z, t) \quad (12.29)$$

unde s-au presupus că ecuațiile de definiție a proprietății φ și vitezei v sunt date în formă scalară.

Ecuțiile (12.26-12.29) sunt foarte importante pentru chimie în forma prezentată. Pe aceste ecuații se proiectează reactoarele în industria chimică, unde pe lângă fenomenele de difuzie și convecție pot să apară și reacții, așa cum se va vedea în continuare.

În fenomenul de difuzie și/sau convecție se spune că sistemul a atins o *stare staționară* când:

$$\frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (12.30)$$

Reacții prin difuzie

În cazul stării lichide, modelul cinetic nu mai corespunde cu experiența. Aceasta se explică prin faptul că în lichide, particulele de reactant trebuie să străbată printre particulele de solvent și ciocnirile între reactanți nu mai sunt la fel de frecvente ca în cazul gazelor, mobilitatea moleculelor fiind mult mai mică. Din același motiv, durata de ciocnire este mai mare, așa încât în acest interval de timp cât moleculele se află în contact, apare probabilitatea ca sistemul de molecule să acumuleze suficientă energie pentru a reacționa. Moleculele de reactant sunt permanent înconjurată de molecule de solvent și de aceea trebuie considerată energia întregului ansamblu local. De asemenea, moleculele de solvent pot participa activ la reacție ca și intermediari catalizatori în proces.

În concluzie, procesul global de reacție în lichide este mult mai complex ca la gaze. Totuși, el poate fi descompus în procese simple prin stabilirea unei scheme cinetice.

Fie o reacție între 2 reactanți R_1 și R_2 . Fie κ_d constanta de formare a perechii R_1R_2 :



Formarea de perechi de reactanți este determinată de caracteristicile de difuzie ale lui R_1 și R_2 .

Presupunând că reacția (12.31) se desfășoară după o simetrie sferică (Anexa) ecuația (12.29) se scrie în coordonate sferice astfel:

$$\frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t} = K \cdot \left(\frac{\partial^2 \varphi(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial r} \right) \quad (12.32)$$

Să presupunem că R_2 difuzează către R_1 și în acest caz moleculele de R_1 se vor afla în centrul sistemului de coordonate ales iar proprietatea difuzantă φ este concentrația lui R_2 , $[R_2]$ și (12.32) devine:

$$\frac{\partial [R_2]}{\partial t} = K \cdot \left(\frac{\partial^2 [R_2]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial [R_2]}{\partial r} \right) \quad (12.33)$$

Reducând difuzia la cazul său staționar, (12.33) se anulează:

$$\frac{\partial[R_2]}{\partial t} = 0 = K \cdot \left(\frac{\partial^2[R_2]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial[R_2]}{\partial r} \right) \quad (12.34)$$

și pentru a reprezenta gradientul de concentrație al lui $[R_2]$ trebuie să rezolvăm ecuația diferențială de ordinul 2:

$$\frac{d^2[R_2]}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d[R_2]}{dr} = 0 \quad (12.35)$$

care va avea două constante de integrare ce vor fi determinate din condițiile la limită. Pentru simplificare, facem notația:

$$\frac{d[R_2]}{dr} = r^2 \quad (12.36)$$

și (12.35) devine:

$$\frac{dr^2}{dr} + \frac{2}{r} \cdot r^2 = 0 \quad (12.37)$$

Înmulțim acum cu dr/r^2 și 12.37 devine o ecuație diferențială simplă:

$$\frac{1}{r^2} \cdot dr^2 + \frac{2}{r} \cdot dr = 0 \quad (12.38)$$

care se integrează membru cu membru când rezultă:

$$\ln(r^2) + 2 \cdot \ln(r) = \text{const.} \Rightarrow r^2 \cdot r^2 = \text{const.} \Rightarrow r^2 = \frac{a}{r^2} \quad (12.39)$$

unde a este constantă de integrare. Revenind acum la substituția din (12.36) ecuația (12.39) se scrie:

$$d[R_2] = \frac{a}{r^2} dr \quad (12.40)$$

care se integrează și rezultă:

$$[R_2] = b - \frac{a}{r} \quad (12.41)$$

Valorile a și b se determină din:

$$b = [R_2](\infty) = [R_2]_\infty \text{ și } [R_2](r_0) = 0 \quad (12.42)$$

unde prima egalitate exprimă faptul că la distanță mare de moleculele de R_1 concentrația lui R_2 este cea observată în masa soluției adică $[R_2]_0$ iar a doua egalitate exprimă faptul că la o anumită coordonată r_0 de moleculele de R_1 concentrația staționară a lui R_2 este păstrată 0 prin reacția ce are loc între R_1 și R_2 , r_0 fiind acea distanță la care moleculele sunt suficient de aproape să reacționeze. Această reacție nu are loc instantaneu, așa cum s-ar putea crede, pentru că relația (12.41) nu conține și coordonata temporală t . Ecuația (12.41) se scrie în aceste condiții astfel:

$$\frac{[R_2]}{[R_2]_\infty} = \begin{cases} 0, & r < r_0 \\ 1 - \frac{r_0}{r}, & r \geq r_0 \end{cases} \quad (12.43)$$

și este reprezentată grafic în Figura 12.4.

Fluxul radial al lui $[R_2]$ se obține din (12.20) cu r în poziția lui x :

$$J_{[R_2]} = -D_{R_2} \cdot \frac{d[R_2]}{dr} = \begin{cases} 0, & r < r_0 \\ \frac{r_0}{r^2} \cdot [R_2]_\infty, & r \geq r_0 \end{cases} \quad (12.44)$$

iar la coordonata de reacție, r_0 , fluxul radial este:

$$J_{[R_2]}(r_0) = \frac{[R_2]_\infty}{r_0} \quad (12.45)$$

Valoarea medie de concentrație ce traversează suprafața $4 \cdot \pi \cdot r_0^2$ (vezi 12.16) în unitatea de timp, adică variația concentrației în timp deci viteza de variație a concentrației prin suprafață este:

$$\frac{d[R_2]}{dt}(r_0) = -4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D_{R_2} \cdot [R_2]_\infty \quad (12.46)$$

Viteza de reacție a lui R_2 cu moleculele de R_1 , v_{21} se obține înmulțind această cantitate exprimată de (12.46) cu numărul de molecule de R_1 din unitatea de volum, deci cu $N_{R_1} = [R_1]_0 \cdot N_A$:

$$v_{21} = -4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D_{R_2} \cdot [R_2]_\infty \cdot [R_1]_\infty \cdot N_A \quad (12.47)$$

Refăcând același calcul pentru ipoteza difuziei moleculelor de R_1 în câmpul moleculelor de R_2 se obține:

$$v_{12} = -4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D_{R_1} \cdot [R_2]_\infty \cdot [R_1]_\infty \cdot N_A \quad (12.48)$$

Viteza reală de reacție v este o valoare medie a acestor două valori teoretice obținute prin simplificarea modelului în ipoteza că R_2 difuzează spre R_1 (12.47) și respectiv R_1 difuzează spre R_2 (12.48), în realitate cele două fenomene petrecându-se simultan și concurrent:

$$v = (v_{12} + v_{21})/2 = -4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D \cdot [R_2]_\infty \cdot [R_1]_\infty \cdot N_A, \quad D = (D_{R_1} + D_{R_2})/2 \quad (12.49)$$

Semnul minus în expresia vitezei este datorat alegerii sistemului de referință, difuzia producându-se de la valorile pozitive mari ale lui r spre valorile pozitive mici ale acestuia. Combinând (12.49) cu (12.31) și ținând seama de acest considerent precum și de faptul că $[R_1]_\infty$ și $[R_2]_\infty$ din (12.49) sunt concentrațiile înregistrate în masa de soluție, adică chiar $[R_1]$ și $[R_2]$, se obține expresia constantei de viteză pentru o reacție controlată difuziv în simetrie sferică:

$$\kappa_d = 4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D \cdot N_A \quad (12.50)$$

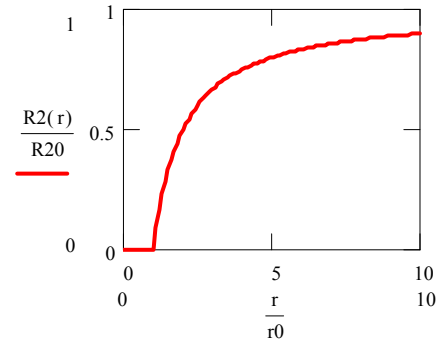
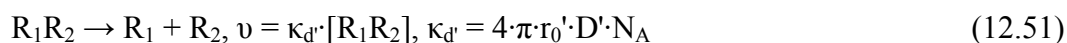
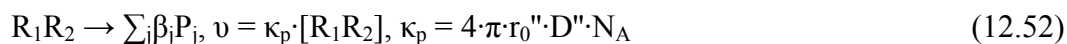


Figura 12.4: Variația concentrației reactantului R_2 în vecinătatea moleculelor reactantului R_1 datorată fenomenelor de difuzie și reacție

Perechea R_1R_2 din (12.31) poate însă să disocieze fără reacție (într-un proces similar controlat difuziv) așa încât:



sau poate forma produși de reacție:



Revenim din nou la ipoteza staționarității (independența de timp). Masa de reacție este constantă în majoritatea timpului, astfel concentrația de perechi $[R_1R_2]$ (10.12) este gata să se consume pentru a forma produși (12.52) sau pentru a reveni din nou în reactanți (12.51), fiind în echilibru cu producerea lor prin reacția (12.31). Exprimând acest fapt se obține:

$$v_{[AB]} = v_{[AB],(12.31)} - v_{[AB],(12.51)} - v_{[AB],(12.52)} = 0 \quad (12.53)$$

se obține:

$$\kappa_d \cdot [R_1] \cdot [R_2] = (\kappa_d + \kappa_p) \cdot [R_1R_2] \Rightarrow [R_1R_2] = \frac{\kappa_d}{\kappa_d + \kappa_p} \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (12.54)$$

Relația (12.52) este singura care conține și viteza de formare a produșilor; înlocuind în aceasta pe (12.54) rezultă:

$$v_j = \beta_j \cdot \kappa_p \cdot [R_1R_2] = \beta_j \cdot \frac{\kappa_p \cdot \kappa_d}{\kappa_d + \kappa_p} \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (12.55)$$

Ecuția (12.55) admite două cazuri limită. Când $\kappa_d \ll \kappa_p$ (12.55) devine:

$$v_j = \beta_j \cdot \kappa_p \cdot [R_1R_2] = \beta_j \cdot \kappa_d \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (12.56)$$

și *reacția este controlată în exclusivitate de capacitatea difuzivă a reactanților* și respectiv când $\kappa_d \gg \kappa_p$ când (12.55) devine:

$$v_j = \beta_j \cdot \kappa_p \cdot [R_1R_2] = \beta_j \cdot \kappa_p \cdot \frac{\kappa_d}{\kappa_d} \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (12.57)$$

unde se observă ușor că κ_d/κ_p este constanta de echilibru K a reacției:



În acest caz controlul difuziv dispăre (vezi expresiile pentru κ_d și κ_p și ecuațiile (12.1 și 12.14) și *reacția este controlată cinetic*, transformarea în produși petrecându-se cu consum energetic din partea mediului (energia se acumulează în perechea de ciocnire de la moleculele de solvent înconjurător).

Bilanțul de material în reacțiile controlate difuziv

Ecuția generală (12.28) stabilită pe baza fenomenelor de difuzie și convecție într-o regiune din spațiu $((x,y,z),(x+dx,y+dy,z+dz))$ a fost exprimată fără a se ține seama de o posibilă reacție care ar putea diminua sau mări proprietatea φ în regiunea considerată. Această posibilă reacție în general este independentă de coordonatele spațiale și, după cum s-a văzut în

exprimarea legilor de viteză pentru variația concentrației molare, variația sa se exprimă printr-o formulă generală de tipul:

$$\frac{\partial \wp(x, y, z, t)}{\partial t} = \pm \kappa \cdot \wp^{\gamma_\wp}, \gamma_\wp \text{ ordinul de reacție} \quad (12.59)$$

și completând (12.28) cu termenul dat de (12.59) se obține:

$$\frac{\partial \wp(x, y, z, t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \wp(x, y, z, t) - \vec{\nabla}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})\wp(x, y, z, t)v(x, y, z, t) \pm \kappa \cdot \wp^{\gamma_\wp} \quad (12.60)$$

Ecuția (12.60) se numește *ecuația de bilanț de material pentru proprietatea \wp* și se aplică în numeroase procese chimice. Două exemple în acest sens sunt difuzia oxigenului în sânge și difuzia unui gaz către suprafața unui catalizator.

Soluțiile ecuației (12.60) nu sunt ușor de obținut; aceasta este o ecuație diferențială neomogenă. Rezolvarea ei analitică este posibilă numai în câteva cazuri speciale. În proiectarea reactoarelor chimice și cinetica biologică care folosesc această ecuație se utilizează metode numerice pentru rezolvarea sa pentru modelele reale de reacție.

Să exprimăm ecuația (12.60) în cazul unidimensional fără convecție și un consum de proprietate de ordinul 1 ($\gamma_\wp = 1$):

$$\frac{\partial \wp(x, t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 \wp(x, t)}{\partial x^2} \pm \kappa \cdot \wp(x, t) \quad (12.61)$$

Se poate verifica prin înlocuire că dacă $Q(x, t)$ este soluție a ecuației fără reacție,

$$\frac{\partial Q(x, t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 Q(x, t)}{\partial x^2} \quad (12.62)$$

atunci $\wp(x, t)$ dat de:

$$\wp(x, t) = Q(x, t) \cdot e^{\mp \kappa \cdot t} \quad (12.63)$$

este soluție a ecuației cu reacție (12.61).

Cât despre ecuația (12.62) și soluția acesteia, ea este rezolvată complet în cadrul teoriei distribuțiilor⁸¹, și soluția generală în \mathfrak{R}^n , ($x = (x_1, \dots, x_n)$) este:

$$Q(x_1, \dots, x_n, t) = \frac{1}{(\sqrt{4K\pi t})^n} \cdot e^{-\frac{(x_1^2 + \dots + x_n^2)}{4Kt}} \quad (12.64)$$

Fie soluția din \mathfrak{R}^1 a ecuației (12.64); înlocuind-o pe aceasta în (12.63) obținem:

$$\wp(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4K\pi t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Kt}} \cdot e^{\mp \kappa \cdot t} \quad (12.65)$$

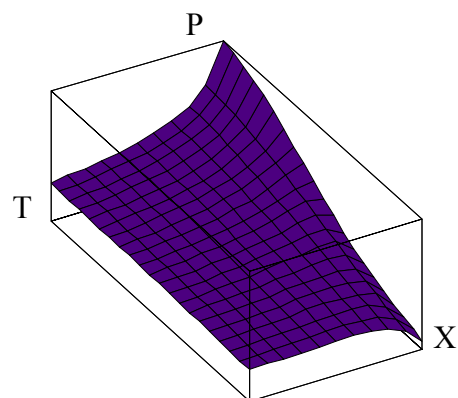


Figura 12.5: Reprezentarea spațiotemporală a difuziei axiale (ecuațiile 12.62, 12.64)

În Figurile 12.5-12.6 s-au reprezentat $Q(x,t)$, $\varphi_{\kappa>0}(x,t)$ și $\varphi_{\kappa<0}(x,t)$ pentru $K = 2$ și $\kappa = 3$.

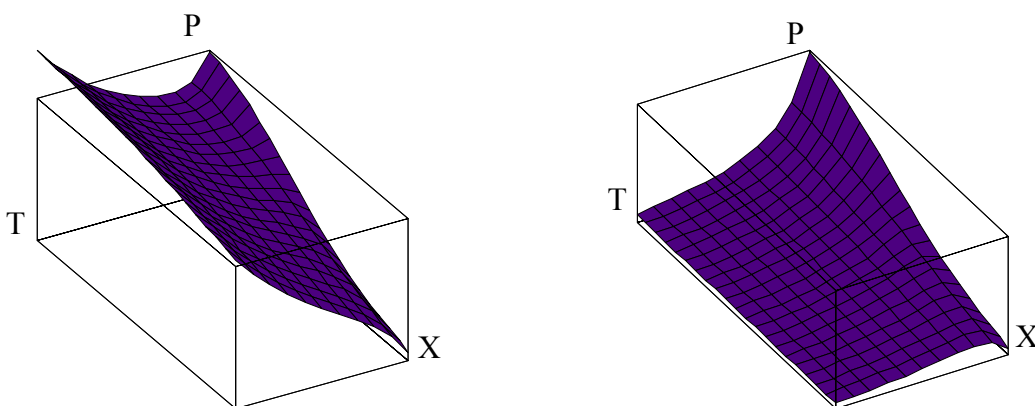


Figura 12.6: Difuzie și reacție în reprezentare spațiotemporală pentru două cazuri (a) formare de proprietate ($+\kappa$ în 12.61) și (b) consum de proprietate ($-\kappa$ în 12.61)

Modelul complexului activat

Pentru explicarea dinamicii moleculare care stă la baza reacțiilor chimice se introduce o nouă noțiune și anume *coordonata de reacție*. Coordonata de reacție este o mărime virtuală ce rezultă din reprezentarea în planul complex a stărilor energetice ale sistemului. Altfel spus, se pot pune în evidență prin măsurători de spectroscopie energiile reactanților, produșilor și complexului activat, dar nu se poate măsura coordonata de reacție. Se pot măsura însă timpi, care corespund diferitelor fenomene care se petrec.

Un prim fenomen este cel de formare a complexului activat.^{82,83} Pentru formarea acestuia (Figura 12.7) este nevoie de o cantitate de energie (diferența de la „ E_a ” la „ E_r ”). Acesta, odată format, începe să oscileze amortizat pe coordonata de reacție între coordonata reactanților („ c_r ” pe desen) și coordonata sa („ c_a ” pe desen) în echilibrul său cu reactanții cât și între coordonata sa („ c_a ” pe desen) și coordonata produșilor („ c_p ” pe desen) în echilibrul său cu produșii.

Dacă diferența de energie $E_a - E_p$ este suficient de mare atunci practic oscilația complexului cu produșii se reduce la o oscilație sau două, ceea ce s-a constatat de fapt în multe observații experimentale.⁸⁴

De asemenea, tot experimental, s-a constatat că oscilația amortizată cu reactanții are aproximativ 10 oscilații amortizate.⁸⁵

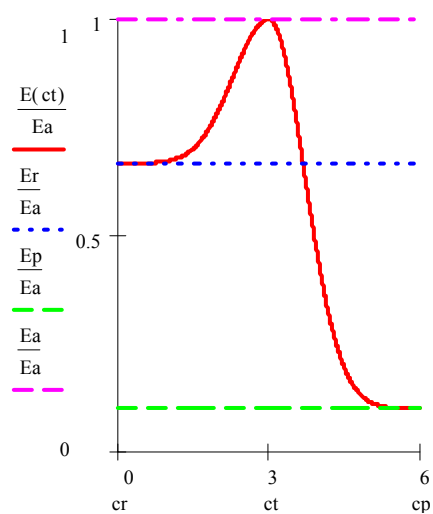


Figura 12.7: Energetica unei reacții pe coordonata de reacție (ec. 12.66)

Reprezentarea grafică din Figura 12.7 a fost obținută pe baza ecuației (12.66):

$$E(ct) = \begin{cases} E_r + (E_a - E_r) \cdot e^{-(ct-ca)^2}, & ct \leq ca \\ E_p + (E_a - E_p) \cdot e^{-(ct-ca)^2}, & ct > ca \end{cases} \quad (12.66)$$

pentru valorile $E_r = 2$, $E_a = 3$, $E_p = 0.3$, $cr = 0$, $ca = 3$, $cp = 6$. Graficul din Figura 12.8 reprezintă amortizarea în timp a oscilațiilor complexului activat cu reacțanții și respectiv cu produșii, și a fost obținut pe baza ecuației (12.67) unde $t_0 = 2 \cdot 10^{-12}$ s:

$$f(t,E) = e^{-\frac{t}{t_0}} \cos^2\left(\frac{E_a}{E} \frac{t}{2t_0}\right) \quad (12.67)$$

Pornind de la funcțiile de partiție ale reacțanților, produșilor și a complexului activat, și ținând seama că un echilibru propriu zis se stabilește doar între complex și reacțanți, Eyring a ajuns la următorul rezultat:

$$\kappa_2 = \kappa \cdot \frac{kT}{h} \cdot \bar{K} \quad (12.68)$$

Aceasta stabilește constanta de viteză a unei reacții în fază gazoasă în forma:



unde κ este coeficientul de transmisie în vibrația de-a lungul coordonatei de reacție și pentru vibrația către reacțanți de obicei se ia 1, iar \bar{K} este o constantă ce depinde de funcțiile q de partiție molară ale reacțanților și complexului activat:

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h}{t_0 kT}}}, \quad (12.70)$$

fiind direct proporțională cu funcția de distribuție energetică:

$$g(E_r) = e^{-\frac{(E_a - E_r)}{RT}} \quad (12.71)$$

Înlocuind în expresia lui κ_2 toți termenii (este un calcul mai laborios, ce ține seama de mișcările de translație și vibrație ale moleculelor) se obține o expresie pentru κ_2 similară cu (12.14) obținută din teoria ciocnirilor.

O observație este necesară și anume asupra ordinului de mărime al frecvenței $1/t_0$ sau a perioadei t_0 de vibrație a complexului activat. Aceasta (t_0) este de ordinul picosecundelor, așa cum a rezultat din observațiile recente puse în evidență cu ajutorul laserelor cu impulsuri de câteva femtosecunde ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$). Acesta este motivul pentru care investigațiile prin intermediul modelului complexului activat sunt încă dificile.

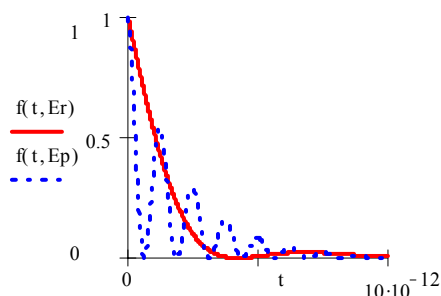


Figura 12.8: Oscilații amortizate ale complexului activat, unde $f(t,E)$ este funcție de frecvență

Modelul suprafețelor de potențial

Modelul suprafețelor de potențial⁸⁶ este cel mai detaliat studiu privind factorii ce guvernează vitezele de reacție, deoarece se bazează pe o modelare a studiului experimental bine pusă la punct și pe o interpretare matematică avansată a datelor.

Cel mai frecvent studiu experimental se bazează pe schema din Figura 12.9, când se folosesc fascicule de molecule de reactant, iar la punctul de întâlnire este montat un detector care permite înregistrarea spectrelor de rotație și vibrație ale moleculelor în amestecul de reacție.

Din *fasciculele moleculare* (Figura 12.9) se pot obține informații detaliate. Detectorul poate fi deplasat sub diferite unghiuri, astfel încât se obține o distribuție unghiulară a produșilor. Cum moleculele incidente pot avea acum diferite energii de translație (folosind acceleratoare centrifugale) sau de vibrație (folosind excitare cu lasere) și diferite orientări (orientarea spațială a moleculelor polare cu ajutorul câmpurilor electrice), este posibil studiul ciocnirilor eficiente în funcție de aceste variabile și studiul influenței acestor variabile asupra produșilor rezultați.

Un concept important în interpretarea rezultatelor cu fascicule moleculare este *suprafața de energie potențială a reacției*.⁸⁷ Aceasta reprezintă energia potențială a ansamblului în funcție de pozițiile relative ale tuturor moleculelor ce iau parte la reacție.

Folosind funcțiile de undă de tip Schrödinger se poate evalua această energie potențială. Pentru un caz simplu, cum ar fi apropierea unui atom de hidrogen de o moleculă de H_2 , reprezentarea grafică a suprafeței de energie potențială în funcție de distanțele R_{31} și R_{32} ale atomului de hidrogen (3) de cei doi atomi de hidrogen din moleculă (1) și (2) este reprezentată grafic în Figura 12.10.

Studiul amănunțit al traiectoriilor ce pot fi urmate pe această suprafață pentru a cheltui energii minime la apropierea moleculelor dau rezultate foarte bune. Se poate astfel identifica direcția de atac și de separare. Privind problema din perspectiva modelului complexului activat, starea de tranziție este o geometrie critică în care fiecare traiectorie care trece prin ea duce la reacție.

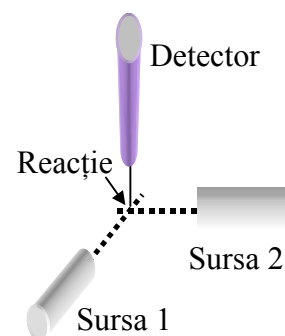


Figura 12.9: Schema experimentală pentru studiul dinamicii reacțiilor

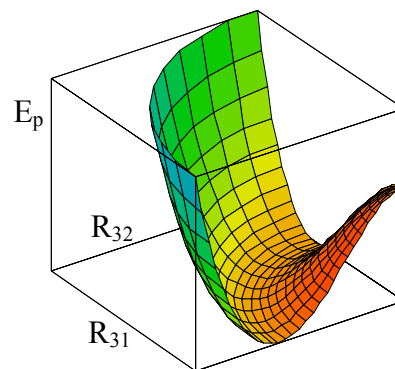


Figura 12.10: Suprafața de energie potențială la apropierea unui atom de H de o moleculă de H_2

Anexa

Ecuția difuziei pentru cazul sistemelor cu simetrie sferică

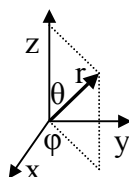


Figura A.1: Coordonate
carteziene și coordonate sferice

Ecuția difuziei în forma dedusă în capitolul 15 este exprimată în coordonate carteziene:

$$\frac{\partial \wp(x, y, z, t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \wp(x, y, z, t) \quad (\text{A.1})$$

unde:

$$\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (\text{A.2})$$

Pentru a o aplica la sisteme cu simetrie sferică (funcția de proprietate este în coordonate polare $\wp = \wp(r, \varphi, \theta)$ și variază doar în funcție de r) este necesar să facem transformarea la coordonate polare a operatorului de derivare (A.2).

Fie deci:

$$\wp = \wp(r, \varphi, \theta), \text{ cu } \frac{\partial \wp}{\partial \varphi} = 0 \text{ și } \frac{\partial \wp}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{A.3})$$

unde ecuațiile (A.3b) și (A.3c) exprimă faptul că \wp variază doar în funcție de r .⁸⁸

Ecuțiile de transformare între coordonatele carteziene (x, y, z) și coordonatele polare (r, θ, φ) sunt (Figura A.1):

$$\begin{cases} x = r \cdot \cos(\varphi) \cdot \sin(\theta) \\ y = r \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\theta) \\ z = r \cdot \cos(\theta) \end{cases}, \quad \begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \varphi = \arctan(y/x) \\ \theta = \arctan(\sqrt{x^2 + y^2}/z) \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Exprimăm derivata de ordinul 1 a lui \wp în raport cu x și ținem seama de schimbarea de variabile:

$$\frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \wp}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \wp}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (\text{A.5})$$

Folosim acum (A.3b-c) când rezultă:

$$\frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x}, \quad \frac{\partial \wp}{\partial y} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial y}, \quad \frac{\partial \wp}{\partial z} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial z} \quad (\text{A.6})$$

unde ecuațiile (A.6b) și (A.6c) rezultă în mod analog.

Calculăm derivatele de ordinul 1 ale lui r în raport cu x , y și z :

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{A.7})$$

și le exprimăm în funcție de r , θ și φ folosind (A.4a):

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \cos(\varphi) \cdot \sin(\theta) = \frac{x}{r}, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin(\varphi) \cdot \sin(\theta) = \frac{y}{r}, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \cos(\theta) = \frac{z}{r} \quad (\text{A.8})$$

și le introducem în (A.6), unde, pentru simetrie s-au lăsat rapoartele x/r , y/r și z/r :

$$\frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r}, \quad \frac{\partial \wp}{\partial y} = \frac{y}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r}, \quad \frac{\partial \wp}{\partial z} = \frac{z}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.9})$$

Calculăm și derivatele de ordinul 2 după formulele:

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \wp}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \wp}{\partial x} \quad (\text{A.10})$$

Ținem seama de (A.3b-c) și de independența de r a rapoartelor x/r , y/r și z/r :

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.11})$$

Folosim acum (A.8):

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \wp}{\partial x} = \left(\frac{x}{r}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 \wp}{\partial r^2} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r}\right) \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.12})$$

Însumând acum cele 3 ecuații de tipul (A.12) obținem:

$$\Delta \wp = \frac{\partial^2 \wp}{\partial r^2} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{y}{r} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{z}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{z}{r}\right) \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r}$$

și dacă se ține seama că φ nu depinde de z :

$$\Delta \wp = \frac{\partial^2 \wp}{\partial r^2} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{y}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{z}{r}\right) \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.13})$$

Să calculăm termenii ce apar în (A.13). Derivatele de ordinul 1 ale lui φ sunt:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{-y}{x^2 + y^2} = \frac{1}{r} \cdot \frac{-\sin(\varphi)}{\sin(\theta)}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\cos(\varphi)}{\sin(\theta)}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \quad (\text{A.14})$$

iar ale lui θ :

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{-\sqrt{x^2 + y^2}}{x^2 + y^2 + z^2} = -\frac{\sin(\theta)}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \cdot \frac{z}{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{\cos(\varphi) \cdot \cos(\theta)}{r},$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \cdot \frac{z}{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{\sin(\varphi) \cdot \cos(\theta)}{r} \quad (\text{A.15})$$

Ceilați termeni sunt:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} = -\sin(\varphi) \cdot \sin(\theta), \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} = \cos(\varphi) \cdot \sin(\theta),$$

$$\frac{\partial x}{\partial \theta r} = \cos(\varphi) \cdot \cos(\theta), \quad \frac{\partial y}{\partial \theta r} = \sin(\varphi) \cdot \cos(\theta), \quad \frac{\partial z}{\partial \theta r} = -\sin(\theta) \quad (\text{A.16})$$

Putem acum înlocui în expresia ce apare în fața derivatei de ordinul 1 a proprietății din (A.13):

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \varphi r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \theta r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \theta r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial \theta r} \right) = \\ & = \frac{1}{r} \cdot \frac{\sin(\varphi)}{\sin(\theta)} \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\theta) + \frac{\cos(\varphi) \cdot \cos(\theta)}{r} \cdot \cos(\varphi) \cdot \cos(\theta) + \\ & + \frac{1}{r} \cdot \frac{\cos(\varphi)}{\sin(\theta)} \cdot \cos(\varphi) \cdot \sin(\theta) + \frac{\sin(\varphi) \cdot \cos(\theta)}{r} \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\theta) + \frac{\sin(\theta)}{r} \cdot \sin(\theta) = \\ & = \frac{1}{r} \cdot (\sin^2(\varphi) + \cos^2(\varphi) \cdot \cos^2(\theta) + \cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi) \cdot \cos^2(\theta) + \sin^2(\theta)) = \frac{2}{r} \quad (\text{A.17}) \end{aligned}$$

Înlocuind în (A.13) rezultă expresia finală a Laplacianului în coordonate polare pentru sistemele ce difuzează în simetrie sferică:

$$\Delta \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} \quad (\text{A.18})$$

și deci ecuația difuziei (1) devine:

$$\frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t} = K \cdot \left(\frac{\partial^2 \varphi(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial r} \right) \quad (\text{A.19})$$

Ecuația (A.19) este mai practică decât (A.1) în cazul proceselor catalizate, în care catalizatorul introdus în sistem difuzează în toate direcțiile în mod uniform, introducând o simetrie sferică.⁸⁹

Ecuția difuziei pentru cazul sistemelor cu simetrie cilindrică

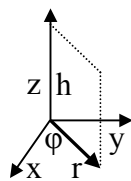


Figura A.2: Coordonate carteziene și coordonate cilindrice

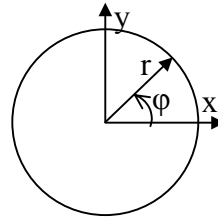


Figura A.3: Coordonate carteziene și coordonate polare

Pentru sisteme cu simetrie cilindrică (fie x și y în planul bazei cilindrului, ca în Figurile A.2 și A.3), derivata după z este nulă, și ecuațiile (A.1) și (A.2) devin:

$$\frac{\partial \varphi(x, y, t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \varphi(x, y, t), \quad \Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (\text{A.20})$$

Dacă exprimăm funcția de proprietate φ în coordonate cilindrice, variabilelor x și y le iau locul variabilele r și φ (vezi Figura A.3). Pentru funcția de proprietate $\varphi(r, \varphi)$ este necesar să facem transformarea la coordonate polare a operatorului de derivare (A.20).⁹⁰

Fie deci:

$$\wp = \wp(r, \varphi) \text{ și } \frac{\partial \wp}{\partial \varphi} = 0 \quad (\text{A.21})$$

unde ecuația (A.21b) exprimă faptul că \wp variază doar în funcție de r și h fiind ortogonal pe φ și r .

Ecuțiile de transformare între coordonatele carteziene (x, y) și coordonatele polare (r, φ) sunt (Figura A.2):

$$\begin{cases} x = r \cdot \cos(\varphi) \\ y = r \cdot \sin(\varphi) \end{cases}, \quad \begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2} \\ \varphi = \arctan(y/x) \end{cases} \quad (\text{A.22})$$

Exprimăm derivata de ordinul 1 a lui \wp în raport cu x și ținem seama de schimbarea de variabile:

$$\frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \wp}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (\text{A.23})$$

Folosim acum (A.21b) când rezultă:

$$\frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x}, \quad \frac{\partial \wp}{\partial y} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial y} \quad (\text{A.24})$$

unde ecuația (A.24b) rezultă în mod analog.

Calculăm derivatele de ordinul 1 ale lui r în raport cu x , y și z :

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad (\text{A.25})$$

și le exprimăm în funcție de r și φ folosind (A.22a):

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \cos(\varphi) = \frac{x}{r}, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin(\varphi) = \frac{y}{r} \quad (\text{A.26})$$

și le introducem în (A.24), unde, pentru simetrie s-au lăsat rapoartele x/r și y/r :

$$\frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r}, \quad \frac{\partial \wp}{\partial y} = \frac{y}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.27})$$

Calculăm și derivatele de ordinul 2 după formulele:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \wp}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \wp}{\partial x}, \\ \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \wp}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial y} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \wp}{\partial y} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Ținem seama de (A.21b) și de independența de r a rapoartelor x/r și y/r :

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r}, \quad \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \wp}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{y}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.29})$$

Folosim acum (A.26):

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} = \left(\frac{x}{r}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r}, \quad \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} = \left(\frac{y}{r}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (\text{A.30})$$

Însumând acum cele 2 ecuații de tipul (A.30) obținem:

$$\Delta \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \phi} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \phi} \right) \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (\text{A.31})$$

Să calculăm termenii ce apar în (A.31). Derivatele de ordinul 1 ale lui ϕ sunt:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{-y}{x^2 + y^2} = -\frac{1}{r} \cdot \sin(\phi), \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{1}{r} \cdot \cos(\phi) \quad (\text{A.32})$$

Ceilalți termeni sunt:

$$\frac{\partial x}{\partial \phi} = -\sin(\phi), \quad \frac{\partial y}{\partial \phi} = \cos(\phi) \quad (\text{A.33})$$

Putem acum înlocui în expresia ce apare în fața derivatei de ordinul 1 a proprietății din (A.31):

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \phi} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \phi} \right) = \frac{1}{r} \cdot \sin(\phi) \cdot \sin(\phi) + \frac{1}{r} \cdot \cos(\phi) \cdot \cos(\phi) = \frac{1}{r} \quad (\text{A.34})$$

Înlocuind în (A.31) rezultă expresia finală a Laplacianului în coordonate polare pentru sistemele ce difuzează în simetrie cilindrică:

$$\Delta \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (\text{A.35})$$

și deci ecuația difuziei (A.1) devine:

$$\frac{\partial \phi(r, t)}{\partial t} = K \cdot \left(\frac{\partial^2 \phi(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \phi(r, t)}{\partial r} \right) \quad (\text{A.36})$$

Ecuația (A.36) se aplică cu succes în electrochimie, atunci când electrozii folosiți induc o simetrie cilindrică difuziei.⁹¹

Subiecte de verificare

Noțiuni fundamentale

1. Molul și definirea sa pe baza numărului de particule;
2. Mărimi molare și calcularea lor pe baza proprietăților extensive;
3. Exemple de mărimi molare (volum molar, masa molară, concentrația molară, molalitatea);
4. Densitatea și fracția molară ca mărimi intensive;
5. Tipuri de energie; energia potențială electrostatică;
6. Caracteristicile unei radiații electromagnetice; amplitudine și lungime de undă;
7. Clasificarea radiațiilor electromagnetice după lungimea de undă;
8. Echilibrul și mărimile introduse de principiile termodinamicii.

Gaze

9. Conceptul de stare și ecuație de stare;
10. Definirea presiunii, măsurarea ei, unități de măsură;
11. Introducerea conceptului de temperatură, pe baza echilibrului termic și semnificația principiului 0 al termodinamicii;
12. Comportarea experimentală a gazelor la presiuni reduse, exprimată prin Legea Boyle, legea Charles și principiul Avogadro;
13. Introducerea ecuației generale a gazelor ideale ca o lege limită;
14. Extinderea tratării gazelor la amestecuri de gaze, prin legea Dalton pentru gazele ideale, și în general, prin presiuni parțiale.

Teoria cinetică a gazelor. Gazele reale

15. Formularea teoriei cinetice a gazelor și deducerea expresiei pentru presiunea unui gaz ideal;
16. Justificarea expresiei pentru dependența temperaturii de radicalul vitezei pătratice medii a moleculelor de gaz și proprietățile distribuției Maxwell a vitezelor;
17. Deducerea expresiei pentru frecvența de ciocnire precum și interpretarea ei fizică;
18. Proprietăți ale gazelor reale exprimate prin izoterme și factorul de compresibilitate precum și prin ecuația virială de stare;
19. Semnificația fizică a constantelor critice ale unui gaz;
20. Formularea ecuației van der Waals ca o ecuație aproximativă de stare a gazelor reale și unele concluzii care decurg din ea.

Principiul I al termodinamicii și consecințele sale

21. Introducerea conceptelor de sistem și mediul său înconjurător, și de lucru, căldură și energie internă;
22. Clasificarea proceselor în exoterme și endoterme;
23. Cele două formulări ale principiului I;
24. Introducerea energiei interne ca o funcție de stare;
25. Deducerea expresiei pentru lucrul de dilatare și aplicarea sa împotriva presiunii externe constante și la dilatarea reversibilă;
26. Calorimetria;
27. Definiția și semnificația capacității calorice la volum constant;
28. Introducerea entalpiei ca funcție de stare și relația sa cu energia transferată sub formă de căldură la presiune constantă;
29. Definiția și semnificația capacității calorice la presiune constantă;
30. Legătura între capacitățile calorice la presiune constantă și volum constant;
31. Definiția stării standard a unei substanțe și a variației de entalpie standard pentru o transformare fizică și pentru o reacție chimică;
32. Diferite tipuri de variație de entalpie: entalpia la transformare de fază, la dizolvare, la ionizare și la disociere;
33. Enunțarea legii Hess ca un caz particular al proprietății entalpiei de funcție de stare și prelucrarea ecuațiilor termochimice;
34. Conceptul de ciclu termodinamic și cazul particular al unui ciclu Born-Haber pentru tratarea entalpiei de rețea $\Delta_L H^0$;
35. Exprimarea entalpiilor standard de reacție prin entalpiile standard de formare.

O privire matematică asupra Principiului I al termodinamicii

36. Diferențiale exacte și inexacte și semnificația lor în termodinamică;
37. Relațiile lui Maxwell;
38. Deducerea expresiei de variație a energiei interne cu temperatura la presiune constantă;
39. Deducerea expresiei de variație a entalpiei cu temperatura la volum constant
40. Relația între capacitățile calorice la volum constant și presiune constantă pentru un gaz ideal;
41. Experiența lui Joule;
42. Transformări adiabatice.

Principiul II al termodinamicii și consecințele sale

43. Formularea Kelvin a principiului al II-lea, referitoare la mașinile termice;

44. Definirea unui proces spontan și interpretarea sa;
45. Formularea principiului II cu ajutorul entropiei;
46. Formularea inegalității Clausius pentru variația entropiei;
47. Criteriile pentru procese spontane în funcție de entropie, energie internă și entalpie;
48. Definirea energiei Helmholtz și energiei Gibbs și criterii pentru procese spontane;
49. Potențialul chimic al unei substanțe într-un amestec și deducerea ecuației fundamentale a termodinamicii chimice;
50. Lucrul mecanic de neexpansiune $w_{n,rev}$ și exprimarea acestuia în funcție de energia Gibbs.

O privire matematică asupra principiului II al termodinamicii

51. Descompunerea unui ciclu oarecare într-o sumă de cicluri Carnot;
52. Exprimarea entropiei în funcție de entropia la 0 K;
53. Relația între capacitățile calorice la volum constant și presiune constantă pentru o substanță oarecare;
54. Teorema calorică a lui Nernst pentru variația de entropie care însoțește o transformare la 0K;
55. Principiul al III-lea al termodinamicii, entropii conform principiului al III-lea pentru substanțe și definirea entropiei standard de reacție;
56. Introducerea potențialului chimic și variația cu presiunea a potențialului chimic al unui gaz ideal.

Dinamica și echilibrul tranzițiilor de fază

57. Să se folosească o diagramă de fază pentru a descrie temperaturile și presiunile la care sunt stabile diferite faze și semnificația curbelor de echilibru între faze;
58. Semnificația punctului de topire, punctului de fierbere, temperaturii critice și a punctului triplu;
59. Interpretarea diagramelor de fază pentru trei substanțe reprezentative;
60. Să se exprime echilibrele de fază prin potențialul chimic al fazelor și dependența echilibrului de fază de temperatură și presiune;
61. Calculul curbelor de echilibru între faze, folosind ecuația Clapeyron pentru echilibrul solid - lichid și ecuația aproximativă Clausius - Clapeyron pentru echilibrele lichid – vapori și solid – vapori;
62. Definiția termenilor de fază, component și varianță a unui sistem;
63. Enunțarea legii fazelor și aplicarea sa la diagramele de fază în sisteme monocomponente;
64. Deducerea legii fazelor din egalitatea potențialelor chimice ale unei substanțe în toate fazele;
65. Folosirea diagramelor de fază triunghiulare.

Cinetica chimică

66. Definiția avansării reacției și a energiei Gibbs de reacție;
67. Sensul termenilor de reacții exergonice și endergonice;
68. Tehnicile pentru măsurarea concentrațiilor reactanților și produșilor;
69. Definiția vitezei de reacție;
70. Semnificația legii de viteză și constantei de viteză de reacție;
71. Definirea ordinului de reacție și ordinului global de reacție;
72. Metoda izolării pentru simplificarea determinării ordinului de reacție, semnificația unei legi de viteză pseudo- γ -moleculare și metoda vitezelor inițiale;
73. Legi de viteză integrate pentru reacții de ordinul I și II;
74. Reacții în apropiere de echilibru și relația cu constanta de echilibru;
75. Ecuația Arrhenius și parametrii Arrhenius de reacție.

Examinarea legilor de viteză de reacție în funcție de mecanism

76. Mecanismul de reacție descris prin reacții elementare și clasificarea constantelor de viteză după molaritatea lor;
77. Legile de viteză pentru reacțiile elementare monomoleculare și bimoleculare;
78. Aproximația stării staționare la reacțiile consecutive;
79. Aproximația preechilibrului la reacțiile consecutive;
80. Mecanismul Michaelis-Menten de acțiune a enzimelor;
81. Mecanismul Lindemann-Hinshelwood al reacțiilor monomoleculare.

Reacții complexe și mecanismul lor

82. Etapele reacțiilor înlănțuite;
83. Legile de viteză ale reacțiilor înlănțuite utilizând aproximația stării staționare;
84. Fenomenul de explozie termică;
85. Ce sunt catalizatorii, cum pot fi clasificați și ce sunt enzimele;
86. Efectul catalizei omogene asupra vitezei de reacție;
87. Rolul autocatalizei în cinetica chimică;
88. Mecanismul Lotka-Volterra al oscilației chimice;
89. Modelul brusselator, ca exemplu de oscilație chimică.

Dinamica moleculară de reacție

90. Teoria ciocnirilor în cinetica chimică pentru reacții bimoleculare și semnificația energiei de activare și a factorului preexponențial din ecuația lui Arrhenius;

91. Influența factorului steric în teoria ciocnirilor;
92. Cele două legi ale lui Fick;
93. Reacții în soluție controlate difuziv;
94. Formularea ecuației de bilanț de material în reacțiile controlate difuziv;
95. Formularea teoriei complexului activat în termenii coordonatei de reacție și a stării de tranziție;
96. Interpretarea modelului suprafețelor de potențial.

Anexa

97. Exprimarea ecuației difuziei pentru coordonate carteziane;
98. Exprimarea ecuației difuziei pentru o simetrie sferică;
99. Exprimarea ecuației difuziei pentru o simetrie cilindrică.

Bibliografie generală

1. Atkins P. W., *Physical chemistry*, 2-nd edition, Oxford, Oxford University Press, 1982.
2. Atkins P. W., Trapp C. A., *Exerciții și probleme rezolvate de chimie-fizică*, București, Editura Tehnică, 1997.
3. Atkins P. W., *Tratat de chimie-fizică*, București, Editura Tehnică, 1996.
4. Ausländer I., *Chimia-fizică*, București, Editura Institutului Politehnic, 1951.
5. Bâldea I., Mathe I., Schmidt E., *Calculule și probleme de chimie-fizică*, Cluj-Napoca, U.B.B., 1974.
6. Bâldea I., *Some Advanced Topics in Chemical Kinetics*, Cluj-Napoca, Cluj University Press, 2000.
7. Bednar V., Bednar H., *Chimie-fizică generală*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1978.
8. Beldie C., Ionescu G., *Chimie-fizică*, Iași, Institutul Politehnic „Gh. Asachi”, 1987.
9. Cădariu I., *Chimie-fizică*, vol. II, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1971.
10. Chiriac A., Chiriac V., *Curs de chimie-fizică generală; pentru uzul studenților*, Timișoara, Tipografia Universității, 1987.
11. Davidescu C., Păcurariu C., *Curs de chimie-fizică pentru subingineri*, Timișoara, Institutul Politehnic „Traian Vuia”, 1990.
12. Denbigh K. G., *The Principle of Chemical Equilibrium*, England, Cambridge University Press, 1971.
13. Dubois B., *Thermodynamique équilibres, cinétique et chimie métallurgique: cours et exercices corrigés*, Paris, Editure Ellipses, 1997.
14. Hirst D. M., *Mathematics for Chemists*, London, Macmillan, 1983.
15. Landauer O., Geană D., Iulian O., *Probleme de chimie-fizică*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1982.
16. Moore J. W., Pearson R. G., *Kinetics and Mechanisms*, 3-rd edition, New York, Ed. Wiley, 1981.
17. Moore W. J., *Physical chemistry*, 5-th edition, London, Longmans Scientific and Technical, 1987.
18. Murgulescu I. G., R. Vâlcu, *Introducere în chimia-fizică*, vol. III, București, Editura Academiei R.S.R., 1982.
19. Nâser K. H., *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*, Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1988.
20. Nenițescu C. N., *Chimie generală*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1985.
21. Niac G., Schonberger E., *Chimie-fizică*, vol. III, București, Editura Tehnică, 1970.
22. Niac G., Voiculescu V., Bâldea I., Preda M., *Formule, tabele, probleme de chimie-fizică*, Cluj-Napoca, Editura Dacia, 1984.
23. Oniciu L., Zsákó I., *Chimie-fizică - Stările de agregare și termodinamica chimică*, București, Editura Tehnică, 1968.
24. Rock P. A., *Chemical Thermodynamics*, University Science Books, Mill Valley, 1983.
25. Sava L., *Chimie fizică și coloidală*, lito, Universitatea Sibiu, 1992.
26. Săndulescu D., *Chimie-fizică*, vol. I, București, Editura Științifică și Enciclopedică, 1979.
27. Schneider A., *Cinetica chimică*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1974.
28. Schwabe K., *Physikalische Chemie*, Band 1-2, Berlin, Akademie Verlag, 1975.
29. Schwetick K., Dunken H., Pretzschner G., *Chemische Kinetik*, Leipzig, VEB, 1982.
30. Stanley H. E., *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford, Clarendon Press, 1971.
31. Stepanov N. F., Frlzkina E., Filippov G. G., *Metode ale algebrei liniare în chimia-fizică*, București, Editura Științifică și Enciclopedică, 1980.
32. Sternberg S., Landauer O., Mateescu C., Geană D., Vișan T., *Chimie-fizică*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1981.
33. Sykes A. G., *Kinetics of Inorganic Reactions*, Oxford, Pergamon Press, 1966.
34. Tobe M. L., *Inorganic Reactions mechanisms*, London, Thomas Nelson, 1972.
35. Tribunescu P., *Chimie-fizică*, vol. II, Timișoara, lito, 1979.
36. Țițeica Ș., *Termodinamica*, București, Editura Academiei R.S.R., 1982.
37. Vâlcu R., *Termodinamica chimică*, București, Editura Tehnică, 1994.
38. Zeno A., *Chimie-fizică - Termodinamică chimică*, Cluj-Napoca, U.B.B. lito, 1989.

Index de noțiuni

- Acid 42, 92, 118, 119
- Adiabată 39, 40, 43, 58, 64, 65, 66
- Afinitate 10, 51
- Amestec 12, 13, 19, 23, 24, 50, 82, 86, 91, 93, 95, 118, 119, 142
- Analiză 7, 17, 69, 71, 96, 104, 110, 129
- Apa 14, 46, 81, 92
- Autocataliză 119, 120, 121
- Baze 119
- Bilanț 106, 111, 138, 139
- Bivariat 92
- Calorimetrie 43, 44, 49, 72, 74
- Cantitate 12, 14, 16, 19, 21, 49, 50, 60, 70, 74, 75, 87, 88, 95, 112, 137, 140
- Capacitate 10, 14, 39, 44, 45, 47, 48, 58, 64, 72, 138
- Catalizator 10, 86, 114, 118, 119, 135, 139
- Cataliză 111, 118, 119
- Căldură 10, 17, 20, 39, 40, 41, 43, 44, 45, 46, 48, 49, 52, 58, 60, 64, 68, 70, 71, 73, 74, 75, 77, 78
- Ciclu 54, 55, 64, 66, 71, 77, 83
- Cinetică chimică 7, 95, 97, 104, 106, 139
- Coeficient 10, 11, 32, 35, 36, 53, 61, 62, 63, 64, 77, 86, 95, 99, 104, 133, 141, 144
- Complecși 50, 105, 112, 129, 140, 141, 142
- Component 10, 11, 12, 13, 15, 24, 30, 33, 91, 92, 93, 104
- Compresibilitate 11, 35, 62, 63, 80
- Concentrații 10, 12, 13, 19, 37, 39, 58, 83, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 105, 106, 107, 108, 109, 111, 113, 114, 115, 116, 117, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 132, 133, 135, 136, 137, 138, 139
- Constante 97, 100, 101, 102
- Coordonate 11, 30, 32, 33, 42, 122, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 140, 141, 144, 146, 147, 148
- Covolum 10, 37
- Debye 72
- Densitate 10, 11, 12, 13, 14, 19, 20, 26, 46, 80, 84, 88, 129, 131, 132
- Dependențe 7, 21, 28, 35, 36, 42, 44, 45, 47, 62, 72, 82, 83, 87, 88, 94, 95, 98, 99, 100, 101, 107, 111, 112, 113, 117, 124, 127, 138, 145, 147
- Deplasarea echilibrului de faze 87
- Derivate parțiale 61, 134, 143
- Descompunere 43, 77, 86, 91, 96, 97, 98, 102, 104, 105, 106, 108, 109, 110, 115, 118, 151
- Dezordine 17, 69, 70, 72
- Diagrame 23, 36, 45, 65, 69, 83, 84, 85, 86, 93, 117, 118, 151
- Difuzie 8, 129, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 144, 146, 148, 153
- Dilatate 21, 39, 41, 42, 43, 47, 48, 59, 60, 61, 63, 64, 66, 75, 80
- Dinamică 7, 8, 83, 97, 129, 140, 151, 152
- Distribuție 10, 27-30, 121, 129, 130, 139, 141, 142, 149
- Echilibru 10, 11, 17, 19, 20, 21, 33, 34, 41, 42, 70, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 95, 96, 99, 100, 110, 122, 124, 125, 138, 140, 141

Ecuații 8, 19, 22, 23, 27, 28, 30-32, 35-37, 42, 47, 48, 52, 53, 59-65, 71, 72, 75-77, 79-80, 82, 88-90, 92, 93, 97, 98, 100, 104-107, 109-113, 115-117, 120-123, 125, 127, 130, 131, 133-136, 138, 139, 141, 144-153
 Energie 10, 11, 14, 16, 17, 20, 26, 32, 33, 34, 39, 40, 41, 43, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 58, 59, 60, 61, 64, 68, 69, 70, 73, 74, 75, 76, 87, 95, 101, 104, 113, 130, 131, 135, 140, 142
 Entalpie 10, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 55, 56, 62, 64, 70, 73, 74, 75, 89
 Entropie 2, 4, 6, 10, 17, 69, 70, 71, 72, 73, 77, 78, 81, 89
 Euler 61
 Excitare 16, 142
 Explozii 117
 Factori 8, 10, 67, 101-103, 131, 132, 142, 149, 152, 153
 Fascicul de molecule 142
 Faze 26, 37, 43, 50, 83, 84, 86, 87, 95, 96, 105, 114, 121
 Flux 10, 132-134, 137
 Forță 10, 15, 17, 35, 42
 Fotoliza fulger 97
 Frații molare 11, 12, 92, 93
 Frontieră de faze 84, 129
 Fugacitate 10
 Funcții 7, 10, 16, 23, 29, 30, 37, 40, 42, 45, 47, 49, 53-55, 58, 61, 62, 65-67, 69, 71-74, 76-80, 82, 84, 89, 90, 93, 95, 96, 98-100, 104, 106, 107, 110, 113, 117, 122-127, 129, 130, 133, 141, 142, 144-147, 150-152
Gaze 9, 10, 11, 12, 16, 17, 19, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 32, 34, 35, 36, 37, 40, 42, 43, 46, 47, 48, 50, 51, 52, 53, 59, 60, 62, 63, 64, 65, 68, 71, 72, 74, 78, 80, 83, 84, 86, 88, 90, 91, 96, 108, 109, 114, 116, 119, 129, 130, 131, 135, 139, 141
 Grad de libertate 10, 58
 Grafice 8, 28, 35, 42, 47, 83, 89, 94, 97, 106, 107, 112, 117, 118, 120, 124, 126, 127, 130, 131, 137, 141, 142
Hidratare 50, 54, 56, 57
 Hidrodinamică 133
Ideal 9, 11, 19, 21-24, 26, 27, 32, 34-37, 40, 42, 46, 48, 59, 60, 63-66, 78, 80, 90, 93, 96, 149-151
 Independențe 19, 53
 Infraroșu 16
 Invariantă 85
 Izobară 16, 21, 48, 65
 Izotermă 19, 21, 36, 42, 71, 78, 80
Joule 17, 60, 63, 150
Laplace 11, 55, 134
Legi 21, 22, 23, 30, 31, 34, 35, 36, 37, 53, 55, 63, 65, 68, 92, 93, 94, 97, 98, 101, 104, 105, 109, 117, 119, 131, 132, 134
 Lucru 11, 14, 17, 39, 40, 41, 58, 60, 64, 68, 74, 75, 81, 88, 96
 Lucru mecanic 11, 40, 43, 48
Masă molară 12, 27
Mărimi 9, 12-14, 17, 20, 22, 24, 26, 27, 44, 46, 47, 58, 59, 72, 76, 95, 104, 132, 133, 140, 141, 149

Măsurare 72

Mecanisme 7, 96, 98, 104, 105, 108-110, 112, 114-116, 118, 119, 121-125, 152

Metode 46, 53, 60, 63, 96-98, 102, 110, 112, 115, 139, 152, 155

Microunde 16

Mișcare 7, 15, 17, 19, 26, 30, 33, 34, 39-41, 68, 80, 97

Modele 7, 8, 11, 17, 19, 22, 23, 26, 27, 32, 34, 35, 37, 60, 96, 97, 105, 110, 112, 113, 115, 121, 123-125, 127, 129, 131, 132, 134, 135, 137, 139-142, 152, 153

Monocomponent 92, 151

Operator 10, 11, 134, 144, 146

Ordin 17, 51, 95, 96-98, 100-102, 104-106, 108, 110, 112, 113, 117, 132, 136, 139, 141, 144-148, 152

Parametri 12, 19, 42, 58, 89, 92, 96, 101, 102, 129, 131, 133, 152

Perpetuum mobile 40, 67

Potențiale 7, 10, 11, 14, 15, 17, 26, 37, 41, 44, 73, 74, 81, 83, 87, 88, 92, 95, 129, 142, 149, 151, 153

Presiuni 10-12, 19-24, 26, 35-37, 39, 41-43, 45-49, 52, 54, 58-65, 72, 83-86, 88, 90, 91, 93, 149-151

Principii 14, 17, 20, 21, 39, 40, 45, 58, 68, 69, 73, 77, 79-81, 89, 149-151

Procese 7, 14, 17, 23, 39, 41, 45, 47, 49, 50, 52, 55, 56, 58, 59, 64, 68, 69, 71, 73-75, 77, 78, 83, 86, 87, 96, 104, 105, 107, 112-114, 118-121, 123, 125, 135, 138, 139, 146, 150, 151

Puncte 17, 19, 36, 40, 44, 46, 70, 72, 81, 83-86, 90-93, 95, 96, 106, 112, 118, 129, 142, 151

Radiație 14-16, 114, 149

Randament 11, 17, 66, 67, 77, 95

Reactanți 50, 54, 76, 95, 97, 98-100, 104-107, 110, 112-114, 117-121, 123, 125, 129, 131, 135, 137, 138, 140-142, 152

Reacții 10, 11, 53, 104, 105, 108, 109, 114, 121, 135

rotație moleculară 16

Sistem 10-12, 16, 17, 19-21, 24, 26, 30, 32-34, 39-43, 45, 46, 48, 49, 58, 60, 62, 66, 68-71, 73, 74, 81-84, 87, 88, 91-93, 96, 106-108, 115, 117, 121-127, 135, 137, 140, 144, 146, 148, 151

Soluții 12, 50, 56, 92, 93, 104, 118, 136, 137, 139, 153

Stabilitate 87

Stare 7, 10, 11, 13, 19, 20, 22, 35, 37, 39, 40, 42, 43, 45, 49, 53-55, 58, 59, 61, 62, 68-71, 73, 74, 76-83, 92, 105, 108, 110, 113-115, 124, 129, 132, 135, 142, 149, 150

Suprafețe 10, 11, 14, 19, 20, 23, 39, 41, 44, 45, 69, 84, 107, 129, 133, 137, 139, 142, 153

Temperaturi 11, 12, 19-23, 27, 28, 33-37, 39, 41, 43-50, 54, 58-60, 62-65, 67, 68, 70-72, 74-78, 80, 82-92, 95, 96, 98, 101, 102, 114, 117, 118, 130-133, 149-151

Termodinamică 7, 11, 12, 17, 20, 21, 23, 39, 40, 45, 48, 53, 58, 60, 68-74, 79, 80, 82, 83-85, 95, 149-151

Termometru 21, 60

Topire 39, 49, 50, 83, 84, 85, 88, 89, 151

Transformare 14, 17, 30, 32, 39-46, 48-50, 52, 59, 64, 68, 70, 71, 73-75, 78, 79, 81, 86, 96, 112, 129, 131, 138, 144, 146, 147, 150, 151

Tranzitivitatea echilibrului chimic (vezi Principiul 0 al termodinamicii)

Tranziții 7, 49, 50, 83, 86, 87, 92, 95, 113, 142, 151, 153

Unde 11, 15-17, 121, 142, 149

Unități 9, 11-13, 16, 19, 22, 70, 129, 132, 133, 137, 149

Vaporizare 46, 49, 50

Variabile 10, 11, 29, 30, 39, 42, 45, 59, 60, 62, 87, 92, 95, 98, 99, 117, 122, 125, 146, 147

Variante 35, 44, 125

Varianță 92, 93, 151

Variație 12, 20, 21, 26, 28, 29, 31, 40-44, 46-52, 56, 58-64, 70, 71, 73-79, 81, 82, 88, 89, 92, 93, 95-97, 99, 100, 108, 109, 121, 123, 124, 126, 127, 130-134, 137, 139, 142, 144, 147, 150, 151

Vibrație 16, 33, 34, 141, 142

Viteze 7, 9, 10, 11, 14, 15, 21, 26-30, 32, 34, 39, 83, 86, 95-101, 104-121, 125, 129-132, 134, 135, 137-139, 141, 142, 149, 152

Volum 10-13, 19-26, 35-37, 39, 41-46, 48, 49, 58-60, 62-65, 68, 71, 73, 74, 78, 80, 85, 88-90, 93, 96, 129, 149, 150

Referințe

- ¹ Iscrulescu I., Ispășoiu G., Petrescu V., *Sistemul internațional de unități de măsură*, Editura Tehnică, București, 1970.
- ² Jäntschi Lorentz, Ungureșan Mihaela Ligia, *Capitole Speciale de Chimie pentru Automatică*, Ed. U. T. Pres, Cluj-Napoca, 2002.
- ³ Bird R. B., Stewart E. W., *Transport Phenomena*, New York, Wiley, 1960.
- ⁴ *Electromagnetic radiation*, Britannica.com and Encyclopædia Britannica, Inc., 1999-2000.
- ⁵ Schewe P. F., *The Nuclear Age Began 50 Years Ago*, AIP Public Information, Nr. 105, December 4, 1992.
- ⁶ Trupp A., *Energy, entropy*, Physics Essays, Vol. 12, No. 4, December 1999.
- ⁷ *Kelvin Temperature Scale*, The Columbia Encyclopedia, Sixth Edition. 2001.
- ⁸ *Boyle's law*, The Macmillan Encyclopedia 2001, Market House Books Ltd 2000.
- ⁹ Asimov I., *The Search for the Elements*, Fawcett World Library, N.Y. 1962, p. 64 –65.
- ¹⁰ Andrews Frank C., *Gas*, Discovery Channel School, <http://www.discoveryschool.com/homeworkhelp/worldbook/atozscience/g/217780.html>, World Book Online.
- ¹¹ Smith W. R., Missen R. W., *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*, Krieger Publishing, Malabar, Fla, 1991.
- ¹² Bryan G. H., *The Kinetic Theory of Gases*, Nat. 51, 1894, p. 152.
- ¹³ Groth C. P. T., *Kinetic Theory of Gases*, Courses in Fluid Dynamics, University of Toronto Institute for Aerospace Studies, 2000.
- ¹⁴ Brush S. G., *The Development of the Kinetic Theory of Gases: Randomness and Irreversibility*, Arch. Hist. Exact Sci. 12, 1974, p. 1-88.
- ¹⁵ Boltzmann L., Physics today 45, 1992, p. 44-51.
- ¹⁶ McDowell S. A. C., *A Simple Derivation of the Boltzmann Distribution*, J. Chem. Educ., 76, 1999, p. 1393.
- ¹⁷ Zhigilei L. V., Garrison B. J., *Velocity distribution of Molecules Ejected in Laser Ablation*, American Institute of Physics, 27 may, 1997.
- ¹⁸ Utgikar Vivek, *Interpretation of Second Virial Coefficient*, J. Chem. Educ., 2000, 77, p. 1409.
- ¹⁹ Vâlcu R., Dobrescu V., *Termodinamica proceselor ireversibile*, Editura Tehnică, București, 1982.
- ²⁰ Marzocco Charles J., *The Enthalpy of Decomposition of Hydrogen Peroxide: A General Chemistry Calorimetry Experiment*, J. Chem. Educ., 1999, 76, p. 1517.
- ²¹ Yi, Liang; Sheng-Lu, Kuang; Song-Sheng, Qu., *Some Views in the Internal Energy and Enthalpy of Gases*, J. Chem. Educ., 1995, 72, p. 408.
- ²² Kennedy Sr., Alvin P., *Determination of Enthalpy of Vaporization Using a Microwave Oven*, J. Chem. Educ., 1997, 74, p. 1231.
- ²³ Karunakaran K., *Determination of solution enthalpy: An easy and simple method (CEC)*, J. Chem. Educ. 1979, 56, p. 389.
- ²⁴ Holm Jan Lutzow, *Enthalpy cycles in inorganic chemistry*, J. Chem. Educ., 1974, 51, p. 460.
- ²⁵ Das M. N., *Adiabatic irreversible compression of an ideal gas*, J. Chem. Educ., 1986, 63, p. 27.
- ²⁶ Chang O. K., *Calculation of the reversibility factor for an irreversible adiabatic process of an ideal gas*, J. Chem. Educ., 1985, 62, p. 108.
- ²⁷ Halpern Arthur M., Gozashti Saeed, *An improved apparatus for the measurement of the Joule-Thomson coefficient of gases*, J. Chem. Educ., 1986, 63, p. 1001.
- ²⁸ Meyer Edwin F., *The Carnot cycle revisited*, J. Chem. Educ., 1988, 65, p. 873.
- ²⁹ Ochs Raymond S., *Thermodynamics and Spontaneity*, J. Chem. Educ., 1996, 73, p. 952.
- ³⁰ Baron Maximo, *With Clausius from energy to entropy*, J. Chem. Educ., 1989, 66, p. 1001.
- ³¹ Hong-Yi Lee, *A New Approach to Entropy and the Thermodynamic Temperature Scale*, J. Chem. Educ., 1994, 71, p. 853.
- ³² Marchidan D. I., Ciopec M., *Temperatura. Scări , metode și mijloace de măsură*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
- ³³ Howard Irmgard K., *S is for Entropy. U is for Energy. What Was Clausius Thinking?*, J. Chem. Educ., 2001, 78, p. 505.

- ³⁴ Vamvakis Steven N., Schmuckler Joseph S., *Teaching about "why do chemical reactions occur": Gibbs free energy (HSF)*, J. Chem. Educ., 1977, 54, p. 757.
- ³⁵ Greaves Ronald J., Schlecht Kenneth D., *Gibbs free energy: The criteria for spontaneity (TD)*, J. Chem. Educ., 1992, 69, p. 417.
- ³⁶ Liley Peter E., *Can a Carnot cycle ever be totally reversible? (LTE)*, J. Chem. Educ., 1993, 70, p. 868.
- ³⁷ Oesper R. E., *(Julius) Robert Mayer (1814-78)*, J. Chem. Educ., 1942, 19, p. 134.
- ³⁸ Dannhauser Walter, *Phase equilibrium, chemical equilibrium, and a test of the third law: Experiments for physical chemistry*, J. Chem. Educ., 1980, 57, p. 681.
- ³⁹ Araujo Roger J., *Potential Functions in Chemical Thermodynamics*, J. Chem. Educ., 1998, 75, p. 1490.
- ⁴⁰ Robinson P. J., *Chemical potentials and the Gibbs-Duhem equation*, J. Chem. Educ., 1970, 47, p. 160.
- ⁴¹ Kildahl Nicholas K., *Journey around a Phase Diagram*, J. Chem. Educ., 1994, 71, p. 1052.
- ⁴² Bradley D., *Critical chemistry*, New Scientist, 6th August, 1994, Vol. 143, Nr. 1937.
- ⁴³ *A Simple Experiment for Demonstration of Phase Diagram of Carbon Dioxide*, J. Chem. Educ., 1996, 73, p. 837.
- ⁴⁴ Bessonette Paul W. R., White Mary Anne, *Realistic Thermodynamic Curves Describing a Second-Order Phase Transition*, J. Chem. Educ., 1999, 76, p. 220.
- ⁴⁵ Tanner McCarron, *Raoult's Law*, Chemical Engineering, 28, 1999.
- ⁴⁶ Axente D., Abrudean M., Bâldea A., *Separarea Izotopilor ¹⁵N, ¹⁸O, ¹⁰B, ¹³C, prin schimb isotopic*, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 1994.
- ⁴⁷ Chung T. J., Hoffman G. W., Eissenthal K. B., Chem. Phys. Lett., 1974, 25, p. 201.
- ⁴⁸ Canagaratna S. G., *The definition of the rate of a chemical reaction (TE)*, J. Chem. Educ., 1973, 50, p. 200.
- ⁴⁹ Chesick John P., *Interactive program system for integration of reaction rate equations (CS)*, J. Chem. Educ., 1988, 65, p. 599.
- ⁵⁰ *Chemistry Time: Factors Affecting the Rate of a Chemical Reaction*, J. Chem. Educ., 1998, 75, 1120A.
- ⁵¹ Boring Wayne C., McMillan Ernest T., *A safe and simple demonstration of the effect of temperature on reaction rate*, J. Chem. Educ., 1983, 60, p. 414.
- ⁵² Leenson Ilya A., *Old Rule of Thumb and the Arrhenius Equation*, J. Chem. Educ., 1999, 76, p. 1459.
- ⁵³ Laidler Keith J., *The development of the Arrhenius equation*, J. Chem. Educ., 1984, 61, p. 494.
- ⁵⁴ Houser John J., *Estimation of A° in reaction-rate studies (CS)*, J. Chem. Educ., 1982, 59, p. 776.
- ⁵⁵ Ball David W., *Kinetics of Consecutive Reactions: First Reaction, First-Order; Second Reaction, Zero Order*, J. Chem. Educ., 1998, 75, p. 917.
- ⁵⁶ Kay G., *Bateman Equations Simplified for Computer Usage*, J. Chem. Educ., 1988, 65, p. 970.
- ⁵⁷ Benson S.W., *Kinetics of Consecutive Reactions*, J. Chem. Phys., 1952, 20, p. 1605.
- ⁵⁸ Lysenko A. P., Plyrusnin V. G., Zhur. Fiz. Khim, 1958, 32, p. 1074.
- ⁵⁹ Marasinghe P. A. B., Wirth, L. M., *A graphical solution of the second-reaction rate constant of a two-step consecutive first-order reaction*, J. Chem. Educ., 1992, 69, p. 285.
- ⁶⁰ Michaelis L., Menten M. L., Biochem. Z., 1913, 49, p. 333.
- ⁶¹ Laidler K. J., *The Chemical Kinetics of Enzyme Action*, Clarendon Press, London, 1958.
- ⁶² Glasser L., *Rates of bimolecular heterogeneous reactions following the Langmuir-Hinshelwood mechanism*, J. Chem. Educ., 1979, 56, p. 22.
- ⁶³ Bluestone Sydney Yan, Kin Y., *A Method to Find the Rate Constants in Chemical Kinetics of a Complex Reaction*, J. Chem. Educ., 1995, 72, p. 884.
- ⁶⁴ Wright James S., *Kinetic model of a thermal explosion*, J. Chem. Educ., 1974, 51, p. 457.
- ⁶⁵ Oyama S. Ted, Somorjai Gabor A., *Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis*, J. Chem. Educ., 1988, 65, p. 765.
- ⁶⁶ Bell R. P., Higginson W. C. E., Proc. Roy. Soc., London Ser., 1949, A. 197, p. 141.
- ⁶⁷ Bell R. P., Clunie J. C., Nature, 1951, 167, p. 363.
- ⁶⁸ Bazsa Gyorgy, Nagy Istvan P., Lengyel Istvan, *The nitric acid/nitrous acid and ferriin/ferriin system: A reaction that demonstrates autocatalysis, reversibility, pseudo orders, chemical waves, and concentration jump*, J. Chem. Educ., 1991, 68, p. 863.
- ⁶⁹ Dreisbach D. A., *Autocatalysis (TD)*, J. Chem. Educ., 1958, 35, A299.
- ⁷⁰ Lotka A. J., J. Phys. Chem., 14, 271, 1910.
- ⁷¹ Lotka A. J., J. Amer. Chem. Soc., 42, 1595, 1920.
- ⁷² Prigogine I., Nicolis G., J. Chem. Phys., 46, 3542, 1967.
- ⁷³ Cook G. B., Gray P., Knapp D. G., Scott S. K., J. Phys. Chem., 93, 2749, 1989.

-
- ⁷⁴ Alhumaizi K., Aris R., *Surveying a Dynamical System: A Study of the Gray-Scott Reaction in a Two Phase Reactor*, Pitman Research Notes in Mathematics, 341, Essex, Longman, 1995.
- ⁷⁵ Schneider K. R., Wilhelm T., *Model reduction by extended quasi-steady-state approximation*, Forschungsverbund Berlin e.V., WIAS, ISSN 0946-8633, Preprint No. 457, Berlin, 1998.
- ⁷⁶ Castellan G. W., *Physical Chemistry*, 2-nd Ed. Addison Westley Publ., Mento Parc California, 1971, p.68.
- ⁷⁷ Smith I. W., *Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reaction*, Butterworths, London, 1980.
- ⁷⁸ Schlecht K. D., *Diffusion of gases-kinetic molecular theory of gases (TD)*, J. Chem. Educ., 1984, 61, p. 251.
- ⁷⁹ Tyrrell H. J. V., *The origin and present status of Fick's diffusion law*, J. Chem. Educ., 1964, 41, p. 397.
- ⁸⁰ Crooks John E., *Measurement of diffusion coefficients*, J. Chem. Educ., 1989, 66, p. 614.
- ⁸¹ Trif D., *Ecuatii cu Derivate Parțiale*, Anul III Informatică, Lito. Universitatea "Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de Matematică, Cluj-Napoca, 1993.
- ⁸² Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., *The Theory of Rate Processes*, McGraw Hill, New York, 1941.
- ⁸³ Connors K. A., *Chemical kinetics. The Study of Reaction Rates in Solution*, VCH Publ. Inc. Weinheim, 1990, p. 200-243.
- ⁸⁴ Mahan Bruce H., *Activated complex theory of bimolecular reactions*, J. Chem. Educ., 1974, 51, p. 709.
- ⁸⁵ Zewail A. H., *Laser Photochemistry*, Science, 1988, 242, p. 1645.
- ⁸⁶ Hirst D. M., *Potential Energy Surface*, Taylor and Francis, London, 1985.
- ⁸⁷ Trular D. G., Steckler R., Gordon M. S., *Potential Energy Surface for dynamic poliatomic reactions*, Chem. Rew., 1987, 87, p. 181.
- ⁸⁸ Deen W. M., *Analysis of Transport Phenomena (Topics in Chemical Engineering)*, Oxford Univ. Press; ISBN: 0195084942, 1998.
- ⁸⁹ Silebi C. A., Schiesser W. E., *Computational Transport Phenomena: Numerical Methods for the Solution of Transport Problems*, Cambridge Univ. Press, ISBN: 0521556538, 1997.
- ⁹⁰ Slattery J. C., *Advanced Transport Phenomena*, Oxford Univ. Press, ISBN: 0198534116, 1975.
- ⁹¹ Cussler E. L., *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge Univ. Press; ISBN: 0521564778, 1997.