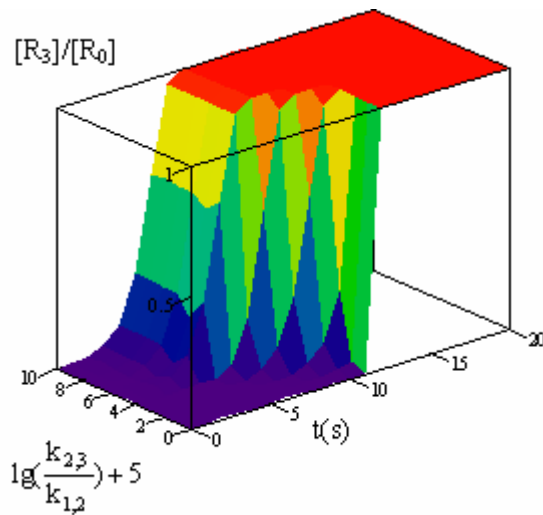


MIHAELA LIGIA UNGUREȘAN  
LORENTZ JĂNTSCHI

# CHIMIE FIZICĂ

## TERMODINAMICĂ ȘI CINETICĂ CHIMICĂ





Referent:

Prof. Dr. Chim. Gavril Niac

Tehnoredactare: Autorii

# CUPRINS

<b>Prefață .....</b>	<b>9</b>
<b>Mărimi și unități fundamentale .....</b>	<b>11</b>
<b>Simboluri și abrevieri .....</b>	<b>13</b>
<b>1. Noțiuni fundamentale .....</b>	<b>16</b>
1.1. Cantitatea de substanță .....	16
1.2. Energia .....	23
1.3. Radiația electromagnetică .....	25
1.4. Unități de energie .....	26
1.5. Echilibrul.....	28
Referințe.....	29
<b>2. Termodinamica. Concepte .....</b>	<b>30</b>
2.1. Noțiuni fundamentale și definiții .....	30
2.2. Sistem termodinamic.....	31
2.3. Starea termodinamică. Mărimi de stare .....	32
2.4. Proces termodinamic.....	33
2.5. Echilibrul termodinamic .....	36
2.6. Echilibrul metastabil. Stare metastabil.....	38
2.7. Parametri de stare.....	39
Referințe.....	42
<b>3. Starea gazoasă .....</b>	<b>43</b>
3.1. Gazul ideal (perfect).....	43
3.2. Legile gazelor ideale .....	44
3.3. Presiuni parțiale .....	49
Referințe.....	50

<b>4. Teoria cinetică a gazelor. Gazele reale.....</b>	<b>51</b>
4.1. Teoria cinetică a gazelor .....	51
4.2. Viteze moleculare .....	52
4.3. Distribuția moleculelor după viteze .....	53
4.4. Distribuția Maxwell-Boltzmann .....	55
4.5. O demonstrație pentru legea generală a gazelor .....	58
4.6. Modelul gazului ideal aplicat la molecule cu mai mulți atomi .....	60
4.7. Gazele reale.....	64
4.8. Coeficienți viriali .....	65
4.9. Ecuația de stare a lui van der Waals .....	67
Referințe.....	68
<b>5. Principiul I al termodinamicii și consecințele sale .....</b>	<b>69</b>
5.1. Lucrul mecanic, căldura, energia.....	69
5.2. Formularea principiului întâi din termodinamică .....	70
5.3. Energia internă.....	71
5.4. Dilatarea.....	72
5.5. Calorimetria .....	76
5.6. Capacitatea calorică .....	77
5.7. Entalpia .....	79
5.8. Variația entalpiei cu temperatura.....	83
5.9. Relația între capacitățile calorice ale gazului ideal; ecuația Robert-Mayer	85
5.10. Termochimia .....	86
5.11. Entalpii ale transformărilor fizice .....	88
5.12. Entalpii de ionizare .....	90
5.13. Entalpii de legătură .....	91
5.14. Entalpii de reacție.....	93
5.15. Entalpii de formare.....	99

5.16. Ciclul Born-Haber.....	95
5.17. Entalpii de formare în soluție.....	97
Referințe.....	99
<b>6. O privire matematică asupra Principiului I al termodinamicii.....</b>	<b>100</b>
6.1. Funcții de stare și diferențiale exacte.....	100
6.2. Variații de energie internă în funcție de diferențialele totale exacte.....	102
6.3. Experiența lui Joule.....	103
6.4. Derivate parțiale.....	104
6.5. Variația energiei interne la presiune constantă .....	105
6.6. Dependența de temperatură a entalpiei .....	106
6.7. Transformări adiabatice .....	110
6.8. Ciclul Carnot.....	112
Referințe.....	113
<b>7. Principiul II al termodinamicii și consecințele sale.....</b>	<b>114</b>
7.1. Sensul proceselor spontane .....	114
7.2. Entropia.....	116
7.3. Scala termodinamică de temperatură.....	119
7.4. Măsurarea entropiei.....	120
7.5. Potențiale termodinamice.....	121
7.6. Energiile Helmholtz și Gibbs.....	122
Referințe.....	127
<b>8. O privire matematică asupra principiului II al termodinamicii .....</b>	<b>128</b>
8.1. Entropia ca funcție de stare.....	128
8.2. Variația entropiei cu temperatura.....	129
8.3. Relația generală dintre $C_p$ și $C_v$ .....	130
8.4. Principiul III al termodinamicii.....	133
8.5. Potențialul chimic .....	134

Referințe.....	136
<b>9. Echilibrul chimic.....</b>	<b>137</b>
9.1. Legea acțiunii maselor (Gulberg-Waage 1863).....	137
9.2. Echilibrul chimic în sisteme omogene (gaze, lichide).....	140
9.3. Relațiile între $K_p$ , $K_c$ și $K_x$ .....	143
9.4. Echilibrul chimic eterogen.....	143
9.5. Mărimile caracteristice echilibrului chimic.....	144
9.6. Deplasarea echilibrului chimic.....	147
9.7. Echilibre acido – bazice.....	148
9.8. Calculul pH-ului în soluții de acizi, baze și săruri cu hidroliză.....	149
9.9. Echilibre de solubilitate.....	151
9.10. Probleme.....	152
<b>10. Dinamica și echilibrul tranzițiilor de fază.....</b>	<b>154</b>
10.1. Diagrame de fază.....	154
10.2. Diagrama de fază a apei.....	157
10.3. Diagrama de fază a bioxidului de carbon.....	158
10.4. Diagrama de fază a carbonului.....	159
10.5. Stabilitatea fazelor și tranziții de fază.....	160
10.6. Deplasarea echilibrului de faze.....	160
10.7. Curbele de echilibru între faze.....	162
10.8. Faze, componenți și grade de libertate.....	166
10.9. Legea fazelor.....	168
10.10. Legea lui Raoult.....	170
Referințe.....	171
<b>11. Cinetica chimică.....</b>	<b>172</b>
11.1. Obiectul cineticii chimice.....	172
11.2. Clasificarea proceselor chimice din punct de vedere cinetic.....	173

11.3. Viteza reacțiilor chimice .....	174
11.4. Tehnici experimentale de cinetică chimică.....	176
11.5. Stabilirea și integrarea legilor de viteză.....	178
11.6. Factorii care influențează viteza de reacție .....	180
11.7. Dependența vitezei de reacție de temperatură.....	180
Referințe.....	183
<b>12. Ecuații de viteză pentru reacțiile simple și complexe .....</b>	<b>184</b>
12.1. Reacții elementare.....	184
12.2. Caracterizarea matematică a reacțiilor complexe .....	189
Referințe.....	216
<b>13. Cinetica și mecanismul reacțiilor chimice catalizate .....</b>	<b>218</b>
13.1. Cataliza omogenă.....	218
13.2. Cataliza enzimatică .....	222
11.3. Autocataliza .....	227
13.4. Reacții oscilante .....	229
Referințe.....	238
<b>14. Reacții complexe și mecanismul lor.....</b>	<b>240</b>
14.1. Reacții în lanț (cu secvențe închise).....	240
14.2. Legi de viteză pentru reacții în lanț.....	242
14.3. Arderi și explozii.....	244
Referințe.....	247
<b>15. Dinamică moleculară de reacție.....</b>	<b>248</b>
15.1. Teoria ciocnirilor.....	248
15.2. Factorul steric.....	252
15.3. Difuzia.....	253
15.4. Reacții prin difuzie.....	257
15.5. Bilanțul de material în reacțiile controlate difuziv.....	262

15.6. Modelul complexului activat .....	264
15.7. Modelul suprafețelor de potențial .....	267
Referințe.....	268
<b>Anexa.....</b>	<b>270</b>
Ecuția difuziei pentru cazul sistemelor cu simetrie sferică.....	270
Ecuția difuziei pentru cazul sistemelor cu simetrie cilindrică.....	273
Referințe.....	276
<b>Subiecte de verificare.....</b>	<b>277</b>
<b>Bibliografie generală.....</b>	<b>289</b>

## PREFATĂ

Lucrarea *Chimie - Fizică. Termodinamică și CINETICĂ Chimică* este structurată pe 18 capitole. 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 chimie și fizică generală.

Cursul de *termodinamică și cinetică chimică* prezintă conceptele fundamentale ale termodinamicii fenomenologice aplicate atât la studii echilibrelor fizice în sisteme monocomponente și policomponente fără reacție chimică, cât și la investigarea și calcularea echilibrelor chimice în fază omogenă și eterogenă. Această tematică este necesară pentru pregătirea unui chimist, inginer sau biolog care urmează să lucreze în învățământ, industrie sau cercetare.

Primele 16 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. Termodinamica, care stă la baza chimiei - fizice, este prezentată pe larg pe parcursul a patru capitole. S-a insistat aici asupra funcțiilor de stare  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $G$ ,  $A$  și  $\mu$ , 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 patru capitole: elementele fundamentale ale cineticii chimice, cinetica formală (deducerea ecuațiilor cinetice în cazul reacțiilor simple sau complexe), teorii în cinetica chimică și studiul sistemelor reactante complexe (particularități ale reacțiilor în soluție, reacții catalitice și studii cinetice neizoterme).

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 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<sup>1</sup> sunt prezentate în tabelul următor:

Mărime	Simbol	Valoare	Unitate de măsură
viteza luminii în vid	c	$2.99792458 \cdot 10^8$	$\text{ms}^{-1}$
sarcina elementară	e	$1.602177 \cdot 10^{-19}$	A·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	$6.62608 \cdot 10^{-34}$	J·s
numărul lui Avogadro	$N_A$	$6.02214 \cdot 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
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	$\epsilon_0$	$8.85419 \cdot 10^{-12}$	$\text{A}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
permeabilitatea vidului	$\mu_0$	$4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$	$\text{J} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{m}^{-1}$
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 $R_\infty$	$R_\infty = m_e e^4 / 8h^3 c \epsilon_0^2$	$1.09737 \cdot 10^5$	$\text{cm}^{-1}$
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<sup>2</sup>, așa încât cititorul poate să consulte cursurile respective pentru detalii suplimentare.

## Referințe

---

<sup>1</sup> Mohr Peter J., Taylor Barry N., *CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 1998*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 28, No. 6, 1999 and Reviews of Modern Physics, Vol. 72, No. 2, 2000.

<sup>2</sup> Iscrulescu I., Ispășoiu G., Petrescu V., *Sistemul internațional de unități de măsură*, Ed. Tehnică, București, 1970.

## 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 componentilor din sistem, catalizator, capacitate calorică  
d – operator de derivare  
D – coeficient virial, energie de disociere  
e – sarcină elementară  
eV – electronvolt  
exp – funcția exponent  
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  
 $J_\gamma$  – fluxul proprietății  $\gamma$   
k – constanta lui Boltzmann, constantă de viteză,  
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 (în grade Kelvin)  
 $U$  – 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  
 $\alpha$  – în exponent o fază sau component oarecare, unghi  
 $\beta$  – în exponent o fază oarecare, număr de moli  
 $\gamma$  – tensiune superficială

$\Delta$  – operator Laplace, diferență  
 $\epsilon_0$  – permitivitatea vidului  
 $\eta$  – randamentul unei mașini termice  
 $\theta$  – coordonată polară  
 $\lambda$  – lungime de undă  
 $\mu$  – potențial chimic  
 $\nu$  – coeficient stoechiometric  
 $\pi$  – constanta 3,1415...  
 $\Pi$  – produs  
 $\rho$  – densitate  
 $\sigma$  – legătură chimică, suprafață  
 $\varphi$  – coordonată polară  
 $\chi$  – coeficient de compresibilitate  
 $\omega$  – pulsație  
 $\Phi$  – potențial electric  
 $\Sigma$  – 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

## 1.1. 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  $^{12}\text{C}$  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:

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

Ex. 1.1. Să se calculeze concentrația molară a carbonatului de sodiu, dacă se știe că 10,6g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> au fost dizolvate cu apă într-un balon cotat de 500 ml.

*Rezolvare:*

a) Calculăm concentrația, folosind relația (1.3)

$$C_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{sol}}} = \frac{10,6\text{g}}{106\text{g/mol} \cdot 0,5\text{l}} = 0,2 \text{ mol/l}$$

R: Soluția are concentrația 0,2M.

*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.

În soluțiile diluate ionii de solut sunt separați de cel puțin 10 molecule de solvent.

*Concentrația normală* poate fi calculată, folosind relația:

$$C_n(x) = \frac{m(x)}{M(f.x) \cdot V_{\text{sol}}} \quad (1.5)$$

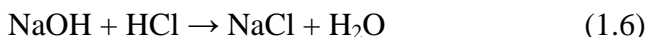
unde  $M(f.x)$  reprezintă masa moleculară a echivalentului.

Molul de echivalenți este o particulă reală sau convențională care reacționează (sau corespunde) cu un mol de ioni de hidrogen într-o reacție de neutralizare, sau cu un mol de electroni într-o reacție de oxido-reducere.

Numărul care arată ce parte a unui mol de substanță reprezintă un mol de echivalenți se numește factor de echivalență. Se notează prin „f.”

Pentru reacțiile de neutralizare „f” este egal cu numărul de protoni (H<sup>+</sup>) sau grupe hidroxil (OH<sup>-</sup>), care participă la reacție.

De exemplu:



$$n(\text{OH}^-) = 1 \quad f = 1$$

$$n(\text{H}^+) = 1 \quad f = 1$$

În funcție de reacția chimică care are loc, substanța poate fi determinată de un factor de echivalență sau de altul.

Pentru cazul:



în reacție participă un mol de  $\text{H}^+$  și un mol de  $\text{OH}^-$ , de aceea factorii de echivalență pentru  $\text{NaOH}$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sunt respectiv 1 și 1.

Dacă în urma reacției se obține sarea neutră



atunci pentru un mol de  $\text{OH}^-$  revine doar 0,5 moli de acid. De aceea, pentru cazul dat, factorii de echivalență sunt respectiv:  $\text{NaOH}$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1$  și  $1/2$ . În așa caz pentru a calcula concentrațiile normale se folosesc relațiile:

$$C_N(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M \cdot 1(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{sol}}} \quad (1.9)$$

și

$$C_N(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M \cdot 1/2(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{sol}}} \quad (1.10)$$

Acidul ortofosforic este un acid tribazic. El poate forma trei tipuri de săruri. În cazul formării dihidrogenofosfaților factorul de echivalență este 1.



La reacție participă doar câte un mol de  $\text{H}^+$  și  $\text{OH}^-$ .

Dacă are loc formarea hidrogenofosfaților:



atunci pentru fiecare mol de bază se consumă  $1/2$  moli de acid și „f” pentru acidul ortofosforic este egal cu  $1/2$ . În cazul formării fosfatului de sodiu:



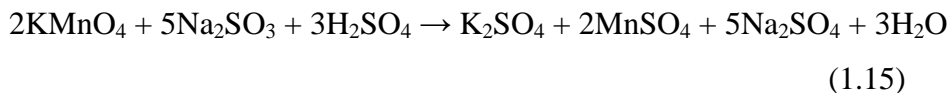
factorul de echivalență pentru acid este 1/3, deoarece pentru 3 moli de NaOH se consumă doar un mol de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Cunoscând factorul de echivalență, poate fi calculată și concentrația normală. De exemplu, pentru cazul formării sării neutre:

$$C_n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M \cdot 1/3(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{sol}}} \quad (1.14)$$

În reacțiile de schimb între săruri factorul de echivalență poate fi determinat în funcție de numărul de grupe OH<sup>-</sup> pentru cationi și numărul de protoni pentru anioni. De exemplu: AlCl<sub>3</sub>.

Factorul de echivalență este 1/3, deoarece avem trei ioni de Cl<sup>-</sup> care corespund cu trei protoni și un ion de Al<sup>3+</sup>, care corespunde cu trei grupe OH<sup>-</sup>.

Pentru reacțiile de oxido-reducere factorul de echivalență corespunde numărului de electroni cedați sau adionați. În cazul:



Factorul de echivalență pentru KMnO<sub>4</sub> este 1/5 și respectiv pentru Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> este 1/2, respectiv pentru electronii adionați și cedați de substanțe în urma reacției.

Concentrațiile normale se folosesc în cazurile când au loc reacții chimice.

*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:

$$c_p(m_j) = \frac{m_j}{\sum_j m_j} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (1.16)$$

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

$m_j$  este masa componentului j.

Ex. 1.2. Să se calculeze concentrația procentuală a clorurii de potasiu în soluția obținută la dizolvarea a 18,5g de KCl în 125 g H<sub>2</sub>O.

*Rezolvare:*

a) Calculăm masa soluției:

$$m(\text{sol}) = m(\text{KCl}) + m(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{sol}) = 18,5 \text{ g} + 125 \text{ g} = 143,5 \text{ g}$$

b) Determinăm concentrația procentuală a KCl.

$$c_p(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl})}{m(\text{sol})} \cdot 100\%$$

$$c_p(\text{KCl}) = \frac{18,5\text{g}}{143,5\text{g}} \cdot 100\% = 12,89\%$$

R:  $c_p(\text{KCl})$  este 12,89%.

*Concentrația procentuală de volum*  $c_p(V_j)$  indică ce volum de substanță pură se află în 100 ml (100 cm<sup>3</sup>) de amestec:

$$c_p(V_j) = \frac{V_j}{\sum_j V_j} \cdot 100 [\%] \quad (1.17)$$

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

$V_j$  este volumul componentului  $j$ .

Alte mărimi frecvent utilizate pentru amestecuri sunt:

*Fracția molară*  $x_j$  a componentului  $j$  din amestecul cu  $J$  componente:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j} \quad (1.18)$$

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.1.3. 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

$$\alpha_1:\alpha_2:\dots:\alpha_J \quad (1.19)$$

(cum ar fi pentru  $C_2O_4H_2$ ,  $\alpha_1:\alpha_2:\alpha_3 = 2:4:2 = 1:2:1 = \dots$ ),

și numărul de moli n. Din cele  $N = n \cdot N_A$  molecule ale amestecului, pentru a respecta proporția (1.19), 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 ecuația (1.18) este:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j} = \frac{\frac{N_j}{N_A}}{\sum_j \frac{N_j}{N_A}} = \frac{N_j}{\sum_j N_j} = \frac{N \cdot \alpha_j / \sum_j \alpha_j}{\sum_j N \cdot \alpha_j / \sum_j \alpha_j} = \frac{N \cdot \alpha_j}{\sum_j N \cdot \alpha_j} = \frac{\alpha_j}{\sum_j \alpha_j} \quad (1.20)$$

Expresia rezultată (1.20) nu depinde decât de compoziția dată de proporția (1.19) și nu depinde de numărul de moli sau molecule implicate așa că este o mărime intensivă.

*Densitatea*  $\rho$  a amestecului cu J componenți:

$$\rho = \frac{\sum_j m_j}{\sum_j V_j} \quad (1.21)$$

Ex.1.4. Să se demonstreze că densitatea este o mărime intensivă.

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

$$\rho = \frac{\sum_j n_j M_j}{\sum_j V_j} = \frac{\sum_j n \cdot x_j M_j}{\sum_j V_j} = \frac{n \cdot \sum_j x_j M_j}{\sum_j V_j} = \frac{\sum_j x_j M_j}{\sum_j V_j / n} = \frac{\sum_j x_j M_j}{V_m} \quad (1.22)$$

Formula (1.22) este o expresie în care intervin numai mărimi intensive ( $x_j$ ,  $M_j$  și  $V_m$ ) și atunci definește o mărime intensivă.

*Titru* soluției exprimă masa substanței în grame ce se conține într-un mililitru (centimetru cub) de soluție, se notează prin „T” și se calculează după relația:

$$T(x) = \frac{m(x)}{V_{\text{sol}}} \text{ (g/ml)} \quad (1.23)$$

Exprimarea concentrației prin titru este eficientă pentru cazurile de determinări cantitative. Cunoscând volumul și titrul soluției, poate fi calculată ușor masa substanței dizolvate.

$$m(x) = T(x) \cdot V_{\text{sol}} \quad (1.24)$$

Ex. 1.5. Să se calculeze concentrația molară a echivalentului pentru o soluție de acid sulfuric cu titrul 0,0049 g/ml.

*Rezolvare:*

a) Conform relației (2.10) putem calcula masa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ce se conține într-un litru de soluție.

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{sol})}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{sol}) = 0,0049\text{g} \cdot 1000 \text{ ml} = 4,9 \text{ g.}$$

b) Factorul de echivalență pentru  $\text{H}_2\text{SO}_4$  este 1/2 (este acid dibazic).

Prin urmare,  $M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ g/mol}$

c) Folosind relația 2.b, calculăm  $C_n$ .

$$C_n \left( \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \right) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M \left( \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \right) \cdot V_{\text{sol}}} = \frac{4,9\text{g}}{49\text{g/mol} \cdot 1\text{l}} = 0,1 \text{ mol/l}$$

Deseori trebuie recalculată concentrația necesară a substanței, reieșind din datele cunoscute. De aceea, se propune tabelul 1.1 cu relații ce permit recalcularea concentrațiilor.

**Tabelul 1.1: Formule de recalculare a concentrațiilor**

Modul dorit de exprimare a concentrației substanței dizolvate	Modul cunoscut de exprimare a conținutului substanței dizolvate			
	Concentrația procentuală de masă $c_p(X)$ , %	Concentrația molară a moleculelor $C_M$ , mol/l	Concentrația molară a echivalentului $C_{N(x)}=C_{fM(x)}$ , mol/l	Titrul, $T(X)$ g/ml
Partea de masă $C_m(X)$ , %	–	$\frac{C_m(X) \cdot M(X)}{10 \cdot \rho}$	$\frac{C_{N(x)}}{10 \cdot \rho}$	$\frac{T(X) \cdot 100}{\rho}$
Concentrația molară a moleculelor $C_M(X)$ , mol/l	$\frac{10 \cdot \rho \cdot c_p(X)}{M(X)}$	–	$C_n(f \cdot X) \cdot f(X)$	$\frac{T(X) \cdot 1000}{M(X)}$
Concentrația molară a echivalentului $C_N(f \cdot X)$ , mol/l	$\frac{10 \cdot \rho \cdot c_p(X)}{f(X) \cdot M(X)}$	$\frac{C_m(X)}{f(X)}$	–	$\frac{T(X) \cdot 1000}{f(X) \cdot M(X)}$
Titrul, $T(X)$ g/ml	$\frac{c_p(X) \cdot \rho}{100}$	$\frac{C_M(X) \cdot M(X)}{1000}$	$\frac{C_N(f \cdot X) M(X) f(X)}{1000}$	–

## 1.2. Energia

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

Prin conservarea energiei se înțelege că energia 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:

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (1.25)$$

*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  $\infty$ ). 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  $E_p(Q)$ :

$$E_p(g) = mgh, E_p(M) = mG \frac{M}{r}, E_p(Q) = q \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.26)$$

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 relativ mică ( $h \sim r$ ).

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

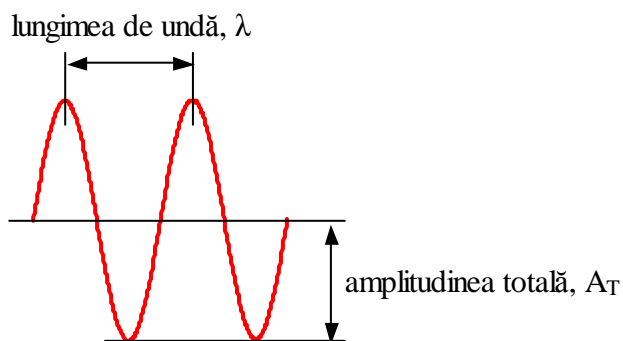
### **1.3. Radiația electromagnetică**

Energia câmpului electromagnetic 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 sau corpurilor polarizate 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 electromagnetică<sup>2</sup> ce se propagă în spațiu.

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  $\lambda$  (care este distanța între maximele învecinate ale undei) și energia undei care depinde de amplitudinea totală  $A_T$ , care este valoarea maximă a perturbației (fig. 1.1).



**Fig. 1.1: Propagarea câmpului electromagnetic**

#### 1.4. Unități de energie

**Tabelul 1.2: Clasificarea radiației electromagnetice**

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

În Tabelul 1.2 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.

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.

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

De exemplu, dacă energia cinetică medie a unei molecule de gaz este  $E_{c,\text{medie}} = 6\cdot 10^{-21}\text{ J}$ , 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  $10^2 \text{ kJmol}^{-1}$ ; de exemplu la arderea unui mol de gaz metan,  $\text{CH}_4$ , 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:

$$1\text{eV} = 1\text{e}\cdot 1\text{V} = 1,6\cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (1.27)$$

Multe procese din chimie necesită energii de ordinul a câțiva electronvolți. Pentru a îndepărta un electron din atomul de sodiu sunt necesari aproximativ 5eV.

## 1.5. 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 indică 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 II<sup>4</sup> 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.

### Referințe

---

<sup>1</sup> Bird R. B., Stewart E. W., *Transport Phenomena*, New York, Wiley, 1960.

<sup>2</sup> *Electromagnetic radiation*, Britannica.com and Encyclopædia Britannica, Inc., 1999-2000.

<sup>3</sup> Schewe P. F., *The Nuclear Age Began 50 Years Ago*, AIP Public Information, 105, 4, 1992.

<sup>4</sup> Trapp C. A., *Energy, entropy*, Physics Essays, 12, 4, 1999.

## 2. TERMODINAMICA. CONCEPTE

### 2.1. Noțiuni fundamentale și definiții

*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.)

Termodinamica chimică include, pe lângă *termodinamica clasică* și *termodinamica statistică* (mecanica statistică) și *termodinamica moleculară* (teoria cinetico-moleculară).

Termodinamica chimică se ocupă cu:

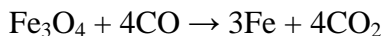
- Studiul legilor transformărilor fizico-chimice stabilește condițiile de transfer pentru ca sistemul studiat să atingă stabilitatea maximă;
- Metodele prin care se precizează dacă o reacție chimică poate avea loc;
- Posibilitatea de modificare a echilibrului fizico-chimic prin schimbarea temperaturii, presiunii, concentrației substanțelor.

Toate acestea sunt cu scopul obținerii de randamente maxime de transformare fizico-chimică.

Exemplu: Sinteza amoniacului:

- în sec. XIX se considera imposibilă;
- ulterior din studiul termodinamic s-a ajuns la concluzia că ar putea avea loc la 300 atm. și temperatura nu prea mare, rezultând o reacție (soluționată cu ajutorul catalizatorului).

## Reducerea oxidului de fier



- în sec. XIX englezii au constatat în gazele de ieșire din furnal 30% CO (reacția având loc la 1000°C,  $\eta = 70\%$  dovedit termodinamic).

### **2.2. Sistem termodinamic**

Prin *sistem termodinamic* se înțelege un corp sau un ansamblu de corpuri care conțin un număr foarte mare de molecule, constituind obiectul studiului termodinamic, restul materiei ce înconjoară sistemul numindu-se mediu extern. Mediul extern este separat de sistem prin suprafețe reale sau imaginare.

Ansamblul sistem – mediu exterior constituie *universul termodinamic*.

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.

Există trei moduri de clasificare a sistemelor termodinamice:

a) după transferul de substanță și energie există patru tipuri de sistem care figurează în tabelul 2.1.

**Tabelul 2.1: Tipuri de sistem termodinamic**

Tip de sistem	Substanță	Energie	Căldură
DESCHIS	+	+	+
ÎNCHIS	-	+	+
ADIABATIC	-	+	-
IZOLAT	-	-	-

*Sistem deschis / închis* – materia poate fi / nu poate fi transferată prin suprafața de separare; sistemele închise și deschise pot schimba lucru și căldură cu mediul înconjurător;

*Sistem adiabetic* – sistemul termodinamic nu schimbă cu exteriorul nici substanță, nici căldură, există doar schimb de energie;

*Sistem izolat* – sistem închis care nu este în contact mecanic și termic cu mediul înconjurător.

b) după structura (constituția) fizică, sistemele se pot clasifica în omogene, eterogene și neomogene

*Sistemul omogen* este format dintr-o singură fază în care proprietățile sunt aceleași în tot sistemul care se numește monofazic.

*Sistemul eterogen* este sistemul în care proprietățile variază brusc de-a lungul suprafețelor de separație dintre fazele omogene (bifazic, trifazic, polifazic). (Ex: soluție saturată + precipitat; lichid + vaporii săi)

*Sistemul neomogen* este sistemul în care proprietățile variază continuu în sistem.

c) după compoziția chimică

Substanțele chimice ce formează sistemul se numesc componente. Din acest punct de vedere sistemele pot fi: *monocomponente* (sisteme alcătuite dintr-un singur element, adică substanța pură), *bi-*, *tri-*, *policomponente* (cunoscute sub denumirea de amestecuri sau soluții).

### **2.3. Starea termodinamică. Mărimi de stare**

Sistemul termodinamic la un moment dat se caracterizează fizico-chimic printr-o serie de proprietăți care se pot măsura macroscopic și care în ansamblul lor definesc *starea termodinamică*.

Mărimile ce definesc starea termodinamică sunt caracterizate prin faptul că nu depind decât de starea actuală a sistemului. În transformări, variația acestora nu depinde decât de starea inițială și finală a sistemului termodinamic. *Mărimile termodinamice de stare* sunt acele mărimi a căror variație în cursul

unei transformări este egală cu diferența dintre valoarea lor în starea finală și starea inițială.

$$\Delta Y = Y_{\text{final}} - Y_{\text{initial}} \quad (2.1)$$

unde:  $Y$  este mărimea termodinamică;  $\Delta$  este operatorul matematic cu care se notează variația mărimii termodinamice de stare.

Clasificarea mărimilor de stare:

a) **Variabilele de stare** (parametri de stare):  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $c$ ,  $n$  – măsurate direct, sunt variabile independente d.p.d.v. matematic în relațiile termodinamice;

b) **Funcțiile de stare**, care sunt mărimi ce depind de variabilele de stare, nu sunt măsurate direct și se calculează prin ecuații termodinamice de stare ( $U$  = energie internă,  $H$  = entalpie,  $S$  = entropie,  $G$  = energie liberă Gibbs,  $A$  = energie liberă Helmholtz):

$$Y = f(T, p, n) \quad (2.2)$$

c) **Mărimile extensive** sunt acele mărimi ale căror variație depinde de cantitatea de substanță ( $m$ ,  $v$ ,  $n$ , etc.). **Mărimile intensive** nu depind de cantitatea de substanță:  $p$ ,  $T$ ,  $c$ , etc.

**Mărimile intensivitate** sunt:

- masa molară:  $M = m/n$ ;

- volum molar:  $V_m = V/n$ ;

- volum specific:  $V_{sp} = V/m$  (volumul unui gram de substanță);

- entalpie molară:  $H_m = H/n$ .

Starea termodinamică de referință - normală:  $T = 273\text{K}$ ;  $Y_{273}^0$  ;

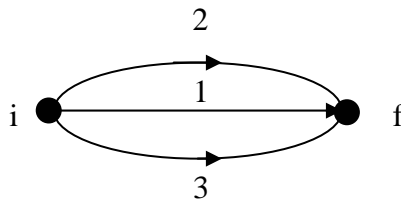
- standard:  $p = 1\text{atm.}$ ;  $T = 298\text{K}$ ;  $Y_{298}^0$  .

## 2.4. Proces termodinamic

Orice schimbare în starea unui sistem ce trece din starea inițială în starea finală pe o anumită cale se numește **proces termodinamic** (fig. 2.1).

Procesul termodinamic implică modificarea uneia sau mai multor mărimi de stare și implică mai multe schimburi de energie între sistem și mediul exterior ale căror variație se numesc **mărimi de proces**:  $Q$ ,  $W$  (depind de proces). Acestea depind numai de starea inițială și finală a sistemului și nu de drumul urmat: 1, 2, 3, etc. Astfel:

$$\Delta y_{if} = (y_f - y_i)_1 = (y_f - y_i)_2 = (y_f - y_i)_3 \quad (2.3)$$



**Fig. 2.1: Procesul termodinamic**

*Clasificarea proceselor termodinamice*<sup>1</sup> se poate face din mai multe puncte de vedere.

a) După mărimea variației relative a parametrilor de stare avem:

- procese diferențiale ( $dy$ ), pentru care variația relativă a parametrilor de stare este foarte mică;
- procese finite ( $\Delta y$ ), când cel puțin un parametru de stare suferă o variație relativ mare.

b) Din punctul de vedere al naturii stărilor intermediare:

- procese cvasistatice (de echilibru), în care stările intermediare pot fi considerate suficient de apropiate de stările de echilibru, în tot cursul procesului;
- procese nestatice, pentru care stările intermediare ale sistemului nu pot fi complet caracterizate din punct de vedere al termodinamicii.

Un sistem termodinamic scos din starea de echilibru, revine la starea inițială după un timp  $\tau$  numit *timp de relaxare*.

Există un timp de relaxare specific pentru fiecare parametru de stare. Timpul de relaxare  $\tau$  pentru sistemul termodinamic reprezintă tipul de relaxare specific cel mai mare.

Dacă într-un sistem termodinamic procesele au loc cu viteze mai mici decât viteza de relaxare, în orice etapă a procesului, parametrii de stare au valori care corespund stării respective de echilibru și deci procesul este un *proces quasistatic*.

*Procesele* reale sunt *nestatice*, iar procesele *quasistatice* sunt numai o aproximație a proceselor reale.

Procesele *quasistatice* sunt continue, iar în stările intermediare de neechilibru ale proceselor *nestatice*, parametrii de stare nu au o valoare unică pentru întregul sistem.

c) Din punct de vedere al trecerii sistemului din starea inițială în starea finală și invers avem:

- procese termodinamice reversibile, dacă trecerea sistemului din starea inițială în starea finală poate fi parcurs și invers exact pe același drum.

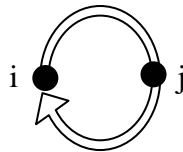
Pentru realizarea unui astfel de proces, condițiile exterioare trebuie să se modifice extrem de lent, astfel încât sistemul să aibă timp să se adapteze progresiv la noile variații la care este supus treptat;

- procese termodinamice ireversibile în care prin trecerea din starea finală în starea inițială nu se ating toate punctele curbei obținute la trecerea din starea inițială în starea finală.

În realitate nu există procese reversibile. Procesul poate fi considerat reversibil dacă stările intermediare în trecerea de la final la inițial sunt suficient de apropiate de stările intermediare obținute prin trecerea de la inițial la final.

d) După legătura dintre starea inițială și starea finală se disting:

- procese ciclice, când starea finală a sistemului coincide cu cea inițială;



- procese neciclice (deschise), când starea finală a sistemului diferă de cea inițială. ( $i \longrightarrow f$ )

e) după parametrii ce rămân constanți în timpul unui proces termodinamic avem:

- procese izobare ( $p = \text{constant}$ ) ( $\Delta y_p$ )
- procese izocore ( $V = \text{constant}$ ) ( $\Delta y_V$ )
- procese izoterme ( $T = \text{constant}$ ) ( $\Delta y_T$ )
- procese izoterme – izobare:  $T, p = \text{const.}$  ( $\Delta y_{T,p}$ )
- procese izoterme-izocore:  $T, V = \text{const.}$  ( $\Delta y_{T,p}$ )
- procese adiabatice (fără schimb de căldură cu exteriorul)
- procese politrope (când căldura specifică a sistemului rămâne constantă).

## 2.5. Echilibrul termodinamic

Sistemul termodinamic se află în echilibru dacă proprietățile sale rămân constante un anumit timp, în lipsa intervențiilor exterioare și revine în mod spontan la starea de echilibru după o perturbație trecătoare de natură mecanică, termică sau chimică.

Echilibrul termodinamic implică trei echilibre:

1. echilibru mecanic: presiunea este aceeași în tot sistemul;
2. echilibrul termic: temperatura este aceeași în tot sistemul;
3. echilibrul chimic: compoziția sistemului este constantă.

Deși aparent la scară macroscopică sistemul apare imobil, la nivel microscopic se petrec continuu fără-nctare procese opuse cu viteze egale.

Unele sisteme deși rămân nemodificate timp îndelungat, chiar la variația unor parametri între anumite limite sunt suficiente modificările unor parametri (tipuri de intervenții relativ minime) care să declanșeze schimbări, disproporționare în sistem ( $H_2 + O_2$ ,  $CH_4 + O_2$ , lichid supraîncălzit, etc.) Aceste echilibre se numesc *metastabile*. După scoaterea sistemului din starea metastabilă procesul va merge într-un anumit sens până intrăm în starea de echilibru termodinamic propriu-zisă.

Procesele termodinamice pot fi împărțite în procese reversibile și ireversibile. *Procesele reversibile* trec printr-un șir continuu de stări de echilibru iar sistemul termodinamic revine în starea inițială pe calea urmată inițial fără ca mediul exterior să sufere pierderi de energie irecuperabilă. În cazul proceselor reversibile, sistemul termodinamic furnizează lucru maxim și care este egal cu lucrul mecanic primit. Procesul reversibil poate fi realizat printr-o infinitate de etape infime care se efectuează într-un timp infinit lung (foarte lent). E o noțiune limită extrapolată, e o abstractizare care nu poate fi realizată practic, e asemănătoare cu noțiunea de gaz perfect și soluția ideală. Exemple de procese reversibile: dilatarea izotermă a unui gaz, descărcarea unui acumulator.

Procesele reale sunt mai mult sau mai puțin reversibile.

Ca exemple de procese ireversibile menționăm: destinderea unui gaz în vid, fenomenele de difuzie, etc.

Termodinamica clasică se ocupă în special de procesele quasistatice și de starea de echilibru ale sistemelor închise. Ea nu poate da relații cantitative pentru procese naturale, care sunt în general ireversibile și au loc în sistemele deschise. Pentru studiul acestor procese a fost nevoie de o nouă dezvoltare a termodinamicii care are ca obiect studiul proceselor naturale.

Această dezvoltare a permis descoperirea a o serie de legi noi care permit scrierea primelor două principii ale termodinamicii și pentru procesele ireversibile, care se desfășoară în sistemele deschise, naturale.

Aceste noi legi exprimă proporționalitatea între așa numitele forțe termodinamice și fluxurile lor corespunzătoare.

Prin forțe termodinamice se înțeleg cauzele care provoacă fenomenele ireversibile, de exemplu gradientul concentrației, gradientul temperaturii etc.

Caracteristicile cantitative ale fenomenelor ireversibile corespunzătoare, provocate de forțele termodinamice, se numesc fluxuri; de ex. fluxul de difuzie, fluxul de căldură etc.

## **2.6. Echilibrul metastabil. Stare metastabilă**

Unele sisteme deși rămân nemodificate timp îndelungat chiar la variația unor parametri, între anumite limite este suficientă schimbarea unor parametri (tipuri de intervenții relativ minime) care să declanșeze schimbări, disproporționare în sistem ( $H_2 + O_2$ ;  $CH_4 + O_2$ ; lichid supraîncălzit; lichid suprarăcit, etc.)

După scoaterea sistemului din starea metastabilă procesul va merge într-un anumit sens până intrăm în starea de echilibru termodinamic propriu-zisă.

## 2.7. Parametri de stare

Parametrii de stare sunt acele mărimi stare care pot fi măsurate experimental.

**2.7.1. Masa (m)** este o mărime extensivă ce depinde de cantitatea de substanță din sistemul termodinamic și măsoară inerția unui corp;  $\langle m \rangle = \text{kg}$ .

**2.7.2. Volumul (V)** este o mărime extensivă și depinde de cantitatea de substanță din sistemul termodinamic;  $\langle V \rangle = \text{m}^3$ .

**2.7.3. Presiunea (p)** este o mărime tipic intensivă care măsoară interacțiunea mecanică dintre sistemul termodinamic și mediul exterior sau dintre două sisteme termodinamice. 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  $\text{N/m}^2$  :  $1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$

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

$$1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} = 101325 \text{ N/m}^2 = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ torri} = 760 \text{ mmHg}.$$

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  $250 \text{ cm}^2$ ;

(b) patine, cu arie totală de  $2 \text{ cm}^2$ .

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  $10^{-2}\text{mm}^2$ . 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  $\rho$  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  $\alpha$  cu verticala. R: [ $p = \rho l \cos(\alpha)$ ].

**2.7.4. Temperatura (T)** este o mărime de stare intensivă care măsoară starea termică a sistemului dată de agitația termică a moleculelor.

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*.

Conceptul de temperatură a apărut pe baza senzației de rece și cald a corpului omenesc care a sesizat diferența dintre ele. Această mărime este introdusă de *principiul zero al termodinamicii*.

Maxwell (1891) arată că dacă două corpuri A, B sunt fiecare în echilibru termic cu al treilea corp C, ele sunt de asemenea în echilibru termic. Acest enunț constituie de fapt *principiul zero al termodinamicii (tranzitivitatea echilibrului termic)*.

Mărimea de stare care determină transferul între două corpuri de energie termică se numește temperatură.

Dacă un corp cald A ( $T_A$ ) și altul rece B( $T_B$ ) sunt puse în contact termic adică printr-un perete diaterman (dia = prin), atunci A cedează căldură la B, are loc transfer de energie termică rezultă sistem în evoluție.

Dacă  $T_A = T_B$ , transfer de energie nu există, rezultă sistemul se află în echilibru termic.

### **2.7.5. Consecințe ale principiului zero al termodinamicii**

Dacă unul dintre corpuri (C) este cu mult mai mare decât celălalt (B), corpul mai mic va lua temperatura celui mare, fără ca temperatura acestuia să se modifice semnificativ. În practică, corpul mai mare poate juca rol de termostat pentru cel mic pentru a-i menține acestuia temperatura constantă, iar cel mic (B) poate fi utilizat ca termometru pentru corpul mai mare (C) căruia îi măsurăm temperatura fără să i-o modifice.

Principiul zero stă la baza construcției termometrului, care indică variația temperaturii prin intermediul variației unei proprietăți fizice.

Stabilirea unei scale termometrice este și ea parțial arbitrară. Se utilizează de obicei o scală liniară care implică alegerea unor repere arbitrare și a unei unități de scală arbitrară. Astfel, punctul triplu al apei și punctul său de fierbere se iau ca puncte de reper pentru scala centigrada (Celsius). La scara

Celsius se stabilesc două izoterme de referință corespunzătoare temperaturii de topire a gheții ( $0^{\circ}\text{C}$ ) și temperaturii de fierbere a apei pure la presiune normală ( $100^{\circ}\text{C}$ ).

Scala temperaturilor absolute este legată direct de scala centigradă a gazului ideal. Unitatea *scalei Celsius* este riguros egală cu unitatea de scală termodinamică astfel încât diferențele de temperatură se pot exprima fie în grade Celsius, fie în grade Kelvin. 1K reprezintă fracțiunea  $1/273,15$  din temperatura termodinamică a punctului triplu al apei. Prin convenția internațională din anul 1954, corespondența celor două scale termometrice este:

$$T[\text{K}] = t[{}^{\circ}\text{C}] + 273,15 \quad (2.4)$$

**2.7.6. Concentrația (c)** este o variabilă de compoziție. Compoziția chimică a unui sistem termodinamic bi- sau multicomponent este exprimată în mai multe moduri. În termodinamică, parametrul de compoziție se redă de obicei în: fracții molare, molalități, molarități, concentrații procentuale (vezi modul lor de calcul în capitolul 1.1).

## Referințe

---

<sup>1</sup> [ro.wikipedia.org/wiki/Termodinamică](http://ro.wikipedia.org/wiki/Termodinamică)

### 3. STAREA GAZOASĂ

#### 3.1. Gazul ideal (perfect)

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 este ansamblul de molecule (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 (interatomice) 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:

$$p = \frac{n}{V} \cdot RT = c_m RT \quad (3.1)$$

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

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{101325 \text{ N/m}^2 \cdot 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}}{273,15 \text{ K}} = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (3.2)$$

### 3.2. Legile gazelor ideale

#### 3.2.1. Legea Boyle-Mariotte

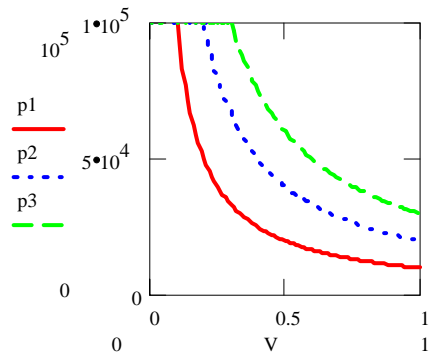
Robert Boyle<sup>1</sup> a arătat cu bună aproximație, în 1661, că pentru o cantitate de gaz aflată la o temperatură constantă, presiunea și volumul sunt date de  $p \cdot V = \text{const.}$

În fig. 3.1 se prezintă dependența presiune (volum) pentru o cantitate de gaz aflată la diferite temperaturi; fiecare curbă e o hiperbolă și se numește *izotermă*.

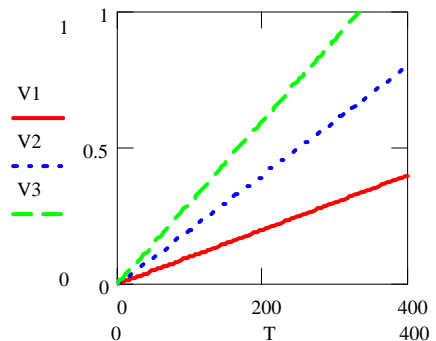
Dependența  $p_1 = p_1(V)$  este corespunzătoare unei temperaturi  $T_1$  mai mică decât  $T_2$  a dependenței  $p_2 = p_2(V)$  și aceasta la rândul ei mai mică decât  $T_3$  a dependenței  $p_3 = p_3(V)$ .

#### 3.2.2. Legea Gay-Lussac

J. L. Gay-Lussac<sup>2</sup> a studiat efectul temperaturii asupra unei probe



**Fig. 3.1:** Izotermele gazului perfect  
 $p_1 V = 10^4$ ,  $p_2 V = 2 \cdot 10^4$ ,  $p_3 V = 3 \cdot 10^4$



**Fig. 3.2:** Izobarele gazului perfect  
 $V_1/T = 10^{-3}$ ,  $V_2/T = 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $V_3/T = 3 \cdot 10^{-3}$

de gaz menținută la o presiune constantă și a observat că  $V/T = \text{const.}$

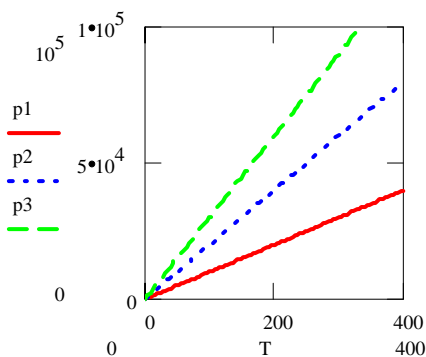
În fig. 3.2 se prezintă dependența volum (temperatură) pentru un gaz aflat la diferite presiuni; fiecare dependență este liniară și se numește *izobară*.

Dependența  $V_1 = V_1(T)$  (fig.3.2) 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  $V_3 = V_3(T)$ .

### 3.2.3. Legea Charles

Louis Charles a studiat efectul temperaturii asupra unei probe de gaz menținută la un volum constant și a observat că  $p/T = \text{const.}$

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. Dependența  $p_1 = p_1(T)$  (fig. 3.3) este corespunzătoare unui volum  $V_1$  mai mare decât  $V_2$  al dependenței  $p_2 = p_2(T)$  și acesta la rândul lui mai mare decât  $V_3$  al dependenței  $V_3 = V_3(T)$ .



**Fig. 3.3 : Izocorele gazului perfect**  
 $p_1/T = 100$ ,  $p_2/T = 200$ ,  $p_3/T = 300$

### 3.2.4. Legea lui Avogadro

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*:

$$V/n = \text{const. (la } p = \text{const. și } T = \text{const.)} \quad (3.4)$$

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

### 3.2.5. 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  $T = \text{const.}$ )

$$(3.5)$$

pot fi combinate într-o singură expresie:

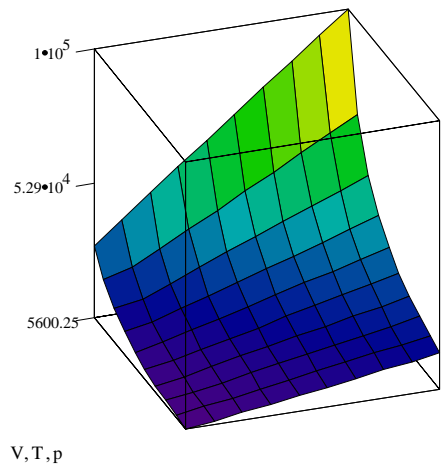
$$pV = nT \cdot \text{const.} \quad (3.6)$$

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

$$pV = nRT \quad (3.7)$$

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.

Ecuația 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*.



**Fig. 3.4 : Suprafața stărilor posibile ale unui gaz ideal**

Suprafața din fig. 3.4 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.3.1. 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:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = R = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (3.8)$$

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.3.2. 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 10<sup>5</sup> 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:

$$V_m(\text{TPS}) = 22,414 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ și } V_m(\text{TPAS}) = 24,789 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### 3.2.6. 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 XIX, John Dalton a formulat legea<sup>3</sup>: presiunea exercitată de un amestec de gaze ideale este suma presiunilor exercitate de gazele individuale dacă fiecare ar ocupa singur același volum.

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:

$$p = \sum_{j \in J} p_j \quad (3.9)$$

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

Ex.3.3. Un vas cu volumul de 10l conține 1 mol  $N_2$  și 3 moli  $H_2$  la 298K. Care este presiunea totală a gazului și presiunea fiecărui component, dacă fiecare component se comportă ca un gaz ideal?

Rezolvare:  $p = p_A + p_B = (n_A + n_B) \cdot RT/V$ ,  $RT/V = 2,45 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $p(N_2) = 2,45 \text{ atm}$ ;  $p(H_2) = 7,35 \text{ atm}$ ;  $p = 9,80 \text{ atm}$ .

Ex.3.4. Să se calculeze presiunea totală când 1 mol  $N_2$  și 1 mol  $O_2$  se adaugă în același vas cu azotul și hidrogenul din Ex.3.3 la 298K? R: [17,1 atm].

### 3.3. 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 (1.20) pentru fracția molară se obțin expresiile presiunilor parțiale:

$$p_j = p \cdot x_j \quad (3.10)$$

unde:  $p$  este presiunea totală a amestecului.

Ex. 3.5. Compoziția în procente de masă a aerului uscat la nivelul mării este aproximativ următoarea: 75,5%  $N_2$ , 23,2%  $O_2$ , 1,3% Ar. Care este presiunea parțială a fiecărui component, dacă presiunea totală este de 1atm?

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

$n(N_2) = x \cdot 75,5/M(N_2)$ ;  $n(O_2) = x \cdot 23,2/M(O_2)$ ;  $n(Ar) = x \cdot 1,3/M(Ar)$ ; Din sistemul periodic se extrag valorile maselor molare:  $M(N_2) = 2 \cdot 14,01 = 28,02$ ;  $M(O_2) = 2 \cdot 16 = 32$ ;  $M(Ar) = 39,95$ , deci  $n(N_2) = x \cdot 2,7$  moli;  $n(O_2) = x \cdot 0,725$  moli;  $n(Ar) = x \cdot 0,0325$  moli; numărul total de moli este  $n = \sum_{1 \leq j \leq 3} n_j = n(N_2) + n(O_2) + n(Ar) = x \cdot 3,4575$  moli; aplicând formulele pentru fracțiile molare obținem:  $x(N_2) = n(N_2)/n = 0,780$ ;  $x(O_2) = n(O_2)/n = 0,210$ ;  $x(Ar) = n(Ar)/n = 0,0096$ :

**Tabelul 3.1:**

mărime \ 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.3.6. Dacă se ține seama și de bioxidul de carbon, procentele de masă ale aerului uscat sunt: 75,52%N<sub>2</sub>, 23,15%O<sub>2</sub>, 1,28%Ar și 0,046%CO<sub>2</sub>. Care sunt presiunile parțiale, dacă presiunea totală este 0,9atm? R: 0,703atm(N<sub>2</sub>); 0,189atm (O<sub>2</sub>); 0,0084atm (Ar); 0,00027atm (CO<sub>2</sub>).

### Referințe

---

<sup>1</sup> *Boyle's law*, The Macmillan Encyclopedia, Market House Books Ltd, 2001.

<sup>2</sup> Asimov I., *The Search for the Elements*, Fawcett World Library, N.Y., 1962, p. 64 –65.

<sup>3</sup> Smith W. R., Missen R. W., *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*, Krieger Publishing, Malabar, Fla, 1991.

## 4. TEORIA CINETICĂ A GAZELOR. GAZELE REALE

### 4.1. 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*<sup>1</sup> 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.

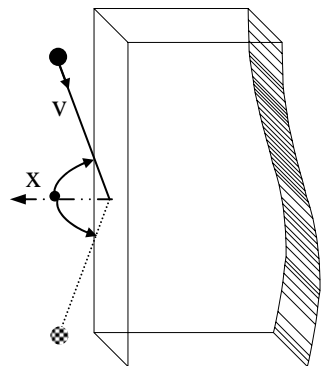
*Ipotezele teoriei cinetice a gazului ideal*<sup>2</sup>:

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.

Considerând o ciocnire între o moleculă și un perete perpendicular pe axa  $x$ , (fig. 4.1) 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



**Fig. 4.1 : Ciocnirea elastică a unei molecule de un perete**

totală a impulsului produsă asupra peretelui:

$$\Delta P = F \cdot \Delta t = \frac{1}{2} \cdot n \cdot N_A \cdot \frac{S \cdot |v_x| \cdot \Delta t}{V} \cdot 2m_0 |v_x| = \frac{nN_A m_0 S v_x^2 \Delta t}{V} = \frac{nMS v_x^2 \Delta t}{V} \quad (4.1)$$

de unde rezultă forța cu care moleculele apasă asupra peretelui.

Raportând forța la aria peretelui  $S$ , obținem presiunea:

$$p = \frac{nMv_x^2}{V} \quad (4.2)$$

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:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad (4.3)$$

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:

$$m_0 \cdot \langle v_x^2 \rangle / 2 = m_0 \cdot \langle v_y^2 \rangle / 2 = m_0 \cdot \langle v_z^2 \rangle / 2 \quad (4.4)$$

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:

$$pV = \frac{1}{3} nM \cdot \langle v^2 \rangle \quad (4.5)$$

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:

$$\tilde{v} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad (4.6)$$

## 4.2. Viteze moleculare

Aplicând ecuația obținută:

$$pV = \frac{1}{3}nM\tilde{v}^2 \quad (4.7)$$

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

$$pV = \frac{1}{3}nM\tilde{v}^2 = nRT \Rightarrow \tilde{v}^2 = \frac{3RT}{M}, \quad \tilde{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \quad (4.8)$$

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.<sup>3</sup> În ecuația (4.8), constanta  $k = R/N_A$  este constanta lui Boltzmann.

Energia cinetică a unei molecule ce rezultă din vitezele moleculare este (vezi 1.25 și 4.8):

$$E_c(m_0) = m_0 \cdot \langle v^2 \rangle / 2 = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T \quad (4.9)$$

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

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot M \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot RT \quad (4.10)$$

Ex.4.1. Masa molară a  $CO_2$  este  $44,01g \cdot mol^{-1}$ . Cât este radicalul vitezei pătratice medii la 298K?

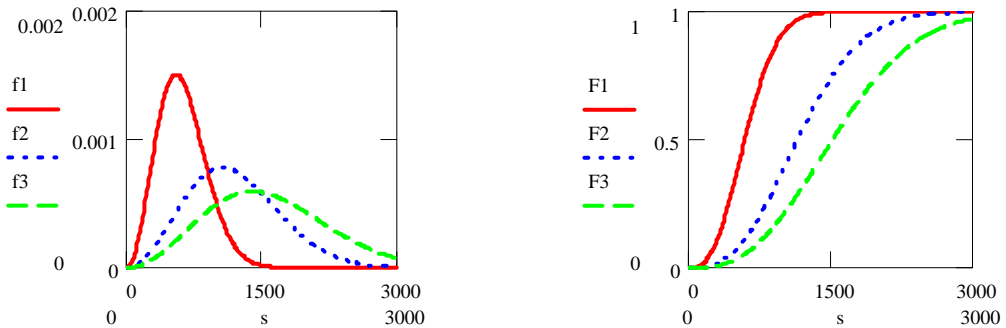
Rezolvare: la 298K,  $\tilde{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 411ms^{-1}$ .

### 4.3. 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:

$$f(s) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} s^2 e^{-Ms^2/2RT}, \text{ unde evident } \int_0^{\infty} f(s) ds = 1 \quad (4.11)$$

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 fig. 4.2, unde  $f_1 = f_1(T_1, M_1)$ ,  $f_2 = f_2(T_2, M_2)$ ,  $f_3 = f_3(T_3, M_3)$ .



**Fig. 4.2 :** Funcțiile de distribuție  $f_1, f_2, f_3$  și de probabilitate  $F_1, F_2, F_3$  pentru modulul vitezelor moleculare rezultate din modelul Maxwell-Boltzman  
(1):  $T=73K, M=4 \cdot 10^{-3}kg$ ; (2):  $T=273K, M=4 \cdot 10^{-3}kg$ ; (3):  $T=473K, M=4 \cdot 10^{-3}kg$

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 pătratică<sup>4</sup> rezultă ca fiind date de ecuațiile:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} s \cdot f(s) ds, \quad \tilde{v} = \sqrt{\int_0^{\infty} s^2 \cdot f(s) ds} \quad (4.12)$$

Ex.4.2. Care este viteza medie  $\bar{v}$  a moleculelor de  $N_2$  din aer la  $25^\circ C$ ?

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.4.3. Să se calculeze prin integrare radical din viteza pătratică medie  $\tilde{v}$  a moleculelor de  $N_2$  din aer la  $25^\circ C$ .

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

*Rezolvare:*

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

$$= 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left( \frac{2RT}{M} \right)^{5/2} \left( \frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

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

#### 4.4. Distribuția Maxwell-Boltzmann<sup>5</sup>

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:

$$\langle X \rangle = \sum_{0 \leq i \leq n} X_i \cdot P_i \tag{4.13}$$

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:

$$P(X_i < X \leq X_{i+1}) = P(X \leq X_{i+1}) - P(X \leq X_i) = F(X_{i+1}) - F(X_i) \quad (4.14)$$

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

$$P(a < X \leq b) = \sum_{0 \leq i \leq n-1} P(X_i < X \leq X_{i+1}) = \sum_{0 \leq i \leq n-1} (F(X_{i+1}) - F(X_i)) = F(b) - F(a) = 1 \quad (4.15)$$

Valoarea medie a lui  $X$  pe intervalul  $[X_i, X_{i+1}]$  este pentru  $n$  mare. Aceasta se aproximează cu  $X_i$  așa încât (4.2) devine:

$$\langle X \rangle = \sum_{0 \leq i \leq n} X_i P(X_i < X \leq X_{i+1}) = \sum_{0 \leq i \leq n} X_i (F(X_{i+1}) - F(X_i)) \quad (4.16)$$

unde:  $F$  se numește funcție de probabilitate.

Se notează  $f(x) = F'(x)$ . Avem:

$$dF(x) = F'(x)dx = f(x)dx \quad (4.17)$$

De asemenea:

$$1 = F(b) - F(a) = \int_{[a,b]} dF(x) = \int_{[a,b]} f(x)dx \quad (4.18)$$

unde:  $f$  se numește funcție de distribuție.

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

$$\langle X \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{0 \leq i \leq n} X_i (F(X_{i+1}) - F(X_i)) = \underset{\text{(Riemann)}}{\int_{[a,b]} x dF(x)} = \int_{[a,b]} x f(x) dx \quad (4.19)$$

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:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (4.20)$$

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  $g_1 = g_1(v_x)$ ,  $g_2 = g_2(v_y)$ ,  $g_3 = g_3(v_z)$ .<sup>6</sup> 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 ecuația (4.20). 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:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x) dx = 1 \quad (4.21)$$

rezultă:

$$1 = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2} dx \quad (4.22)$$

Apelând la MathCad pentru calcularea acestei integrale, obținem:

$$1 = \alpha \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\beta}}, \text{ sau } \beta = \alpha^2 \pi \quad (4.23)$$

Rezultă că  $g$  este dat de:

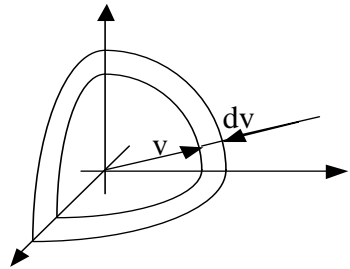
$$g(x) = \alpha e^{-\pi \alpha^2 x^2} \quad (4.24)$$

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:

$$g(v_x)dv_x \cdot g(v_y)dv_y \cdot g(v_z)dv_z = g(v_x)g(v_y)g(v_z)dv_x dv_y dv_z = \alpha^2 g(v)dv_x dv_y dv_z \quad (4.25)$$

În ecuația (4.25)  $dv_x dv_y dv_z$  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 sferice (fig. 4.3). Pentru aceasta, fie sfera de rază  $v$ . Volumul sferei din spațiul vitezelor este:

$$V(v) = \frac{4\pi v^3}{3} \quad (4.26)$$



**Fig. 4.3: Vectorul vitează în coordonate sferice**

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:

$$f(v)dv = \alpha^2 g(v)dv_x dv_y dv_z = \alpha^2 g(v) \cdot 4\pi v^2 dv \quad (4.27)$$

Din (4.27) obținem expresia lui  $f$ :

$$f(v) = 4\pi v^2 \alpha^2 g(v) = 4\pi v^2 \alpha^3 e^{-\pi \alpha^2 v^2} \quad (4.28)$$

Valoarea lui  $\alpha$  se obține din:

$$\frac{RT}{M} = \langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v^4 \cdot \alpha e^{-\pi \alpha^2 v^2} dv = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} v^4 e^{-\pi \alpha^2 v^2} dv = \alpha \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\pi^3} \alpha^6} = \frac{1}{2\alpha\pi} \quad (4.29)$$

Din ecuația (4.29) rezultă:

$$\alpha = M/2\pi RT \quad (4.30)$$

#### 4.5. O demonstrație pentru legea generală a gazelor

Se pornește de la expresia matematică a legii lui Gay-Lussac (3.5b) și respectiv legea lui Charles (3.5c):

Fie:

$$T = f(p, V) \quad (4.31)$$

Vrem să determinăm expresia lui  $f$ . Calculăm diferențiala totală:

$$dT = \frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial V} dV \quad (4.32)$$

Pentru:

$$p = \text{const.}, T/V = \text{const.} \Rightarrow T = \alpha(p)V \Rightarrow dT = \alpha(p)dV, dp = 0 \quad (4.33)$$

Înlocuind în (4.32) avem:

$$dT = \frac{\partial f}{\partial V} dV \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial V} = \alpha(p) \Rightarrow f(p, V) = \alpha(p)V \quad (4.34)$$

Pentru:

$$V = \text{const.}, T/p = \text{const.} \Rightarrow T = \beta(V)p \Rightarrow dT = \beta(V)dp, dV = 0 \quad (4.35)$$

Înlocuind în (4.32) avem:

$$dT = \frac{\partial f}{\partial p} dp \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial p} = \beta(V) \Rightarrow f(p, V) = \beta(V)p \quad (4.36)$$

Din (4.27) și (4.29) se obține:

$$\alpha(p)V = f(p, V) = \beta(V)p, \forall p, V \Rightarrow \frac{\alpha(p)}{p} = \frac{\beta(V)}{V} = \frac{\beta(V_0)}{V_0} = k \quad (4.37)$$

Deci:

$$\alpha(p) = kp, \beta(V) = kV, T = f(p, V) = \alpha(p)V = \beta(V)p = kpV \quad (4.38)$$

Pentru  $n = \text{const.}$ , s-a obținut:

$$T = kpV \text{ sau } \gamma T = pV \quad (\gamma = 1/k) \quad (4.39)$$

Făcând acum  $n$  variabil, avem:

$$\gamma(n)T = pV \text{ sau } V = \gamma(n)T/p \quad (4.40)$$

Utilizând Legea Boyle – Mariotte (3.5a) rezultă:

$$\frac{V}{n} = \frac{\gamma(n)}{n} \frac{T}{p} \Rightarrow \frac{\gamma(n)}{n} = \text{const.} \Rightarrow \gamma(n) = R \cdot n \quad (4.41)$$

Comparând (4.22) cu (4.41), rezultă:

$$pV = \gamma(n) \cdot T = n \cdot R \cdot T \quad (4.42)$$

Valoarea lui R se calculează experimental,  $R = 8,31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

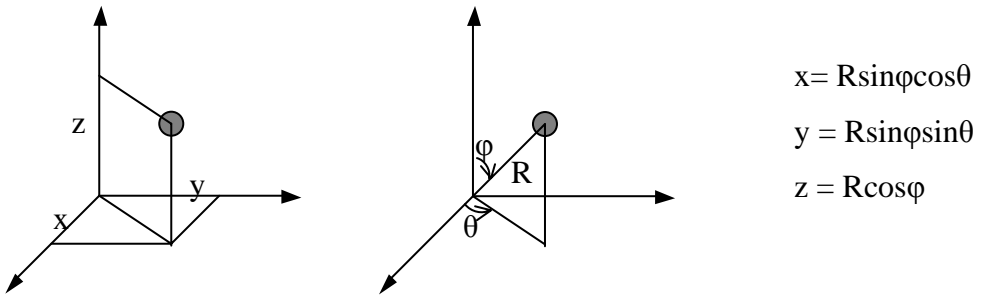
#### 4.6. Modelul gazului ideal aplicat la molecule cu mai mulți atomi

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

$$\tilde{v}^2 = \frac{3RT}{M} = \frac{3kT}{m_0} \quad (4.43)$$

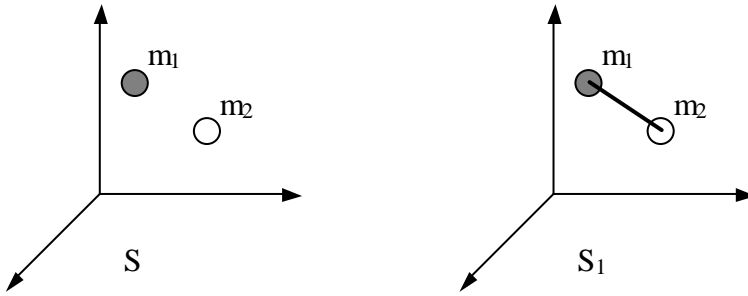
unde s-a considerat că gazul este alcătuit din molecule sferice. Coeficientul 3 s-a obținut din echipartiția energiei pe cele trei grade de libertate (x,y,z).

Putem privi molecula dintr-un sistem de coordonate carteziene (Oxyz) sau sferice (OR $\theta\phi$ ) (fig. 4.4):



**Fig. 4.4: Molecula în sistem de coordonate (a) carteziene, (b) sferice (c) relații de transformare de la coordonatele sferice la coordonate carteziene**

Să considerăm acum un sistem format din două molecule sferice. Pentru acest sistem numărul gradelor de libertate G(s) este suma gradelor de libertate corespunzătoare fiecărei molecule în parte G(m<sub>1</sub>) și G(m<sub>2</sub>) (fig. 4.5):



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

**Fig. 4.5: Aplicarea Teoremei lui Lagrange**  
**(a) doi 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:

$$S = \{m_1, \dots, m_n\}; G(S) = \sum_{1 \leq i \leq n} G(m_i) - NL(m_1, \dots, m_n) \quad (4.44)$$

unde NL reprezintă numărul de legături.

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 (Fig. 4.6):



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

**Fig. 4.6: 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 fig. 4.7:



**Fig. 4.7: Gradele de libertate ale unei molecule cu centrul de masă fixat (a) sistemul centrului de masă (SCM), (b) rotația în SCM, (c) coordonate sferice 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  $\sigma$ ).

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:

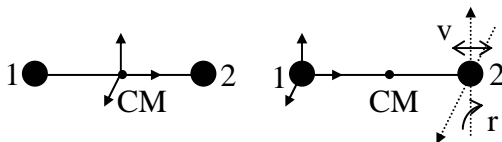
$$m_0 \cdot \langle v_x^2 \rangle = m_0 \cdot \langle v_y^2 \rangle = m_0 \cdot \langle v_z^2 \rangle = m_0 \cdot \langle v_{r\theta, m}^2 \rangle = m_0 \cdot \langle v_{r\theta, m}^2 \rangle = m_0 \cdot \langle v_{v,a}^2 \rangle = m_0 \cdot \langle v_{r,a}^2 \rangle \quad (4.45)$$

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

$\langle v_{r\phi,m}^2 \rangle$  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 fig. 4.8, pentru determinarea numărului de grade de libertate în mișcarea de vibrație/rotație atomică, s-a ales un alt sistem de referință decât



**Fig. 4.8: Vibrația moleculară privită din (a) SCM, (b) SR legat de atomul (1)**

cel al centrului de masă. 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:

$$\tilde{v}^2 = \frac{i \cdot RT}{M} = \frac{i \cdot kT}{m} \quad (4.46)$$

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  $\sigma$  ( $H_2$ ,  $T < 5000$  K; HCl),  $i = 7$  pentru gaze formate din molecule diatomice la temperaturi înalte cu legături  $\sigma$  ( $H_2$ ,  $5000$  K  $< T < 7000$  K; HCl),  $i = 6$  pentru gaze formate din molecule diatomice la temperaturi înalte cu legături  $\pi$  ( $O_2$ ,  $N_2$ ) 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.

#### 4.7. Gazele reale

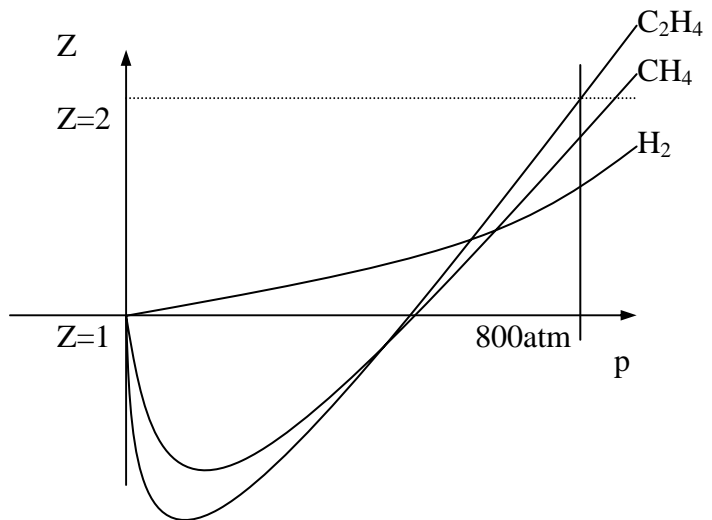
Abateri de la modelul gazului ideal se observă îndeosebi la presiuni mari și temperaturi scăzute. Se consideră raportul:

$$Z = \frac{pV}{nRT} \text{ sau } Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (4.47)$$

Reprezentând grafic  $Z = Z(p)$  la  $T = \text{const.}$  pentru diferite gaze, obținem fig. 4.9.

Se poate observa din grafic și din ecuația (4.47) 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



**Fig. 4.9: Diagrama de compresibilitate  $Z = Z(p)$**

foarte scăzute  $Z \approx 1$ ; la presiuni intermediare  $Z < 1$ . După cum este ușor de observat din expresia de definiție a lui  $Z$  (4.47), acesta măsoară abaterea gazului real de la modelul gazului ideal (pentru care, vezi și relația 2.7,  $Z = 1$ ).

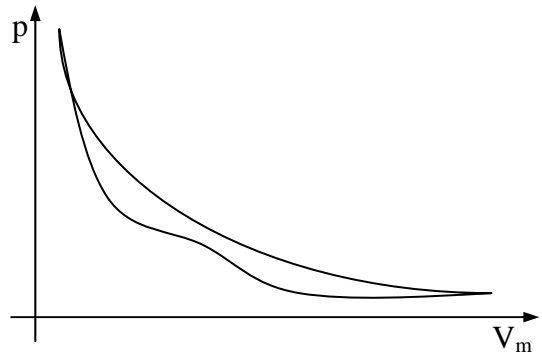
#### 4.8. Coeficienți viriali

Forma dependențelor  $p = p(V_m)$  (fig. 4.10) care respectă dependența  $p = p(V_m)$  din legea gazelor ideale doar la presiuni mici sugerează ecuații de forma:

$$pV_m = RT(1+B'p+C'p^2+\dots) \text{ sau}$$

$$pV_m = RT(1+B/V_m+C/V_m^2+\dots)$$

(4.48)



**Fig. 4.10: Reprezentarea în coordonate (p,V) a abaterii gazului real de la legea Boyle-Mariotte**

Cele două expresii sunt variante ale *ecuației viriale*<sup>7</sup> (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.

**Tabelul 4.1: Valoarea coeficientului virial B**

gaz	temperatură	
	273K	600K
Ar	-21,2	11,9
CO <sub>2</sub>	-149,7	-12,4
N <sub>2</sub>	-10,5	-21,7
Xe	-153,7	-19,6

Astfel,

$$Z_{\text{ideal}} = pV_m/RT = 1; \quad \frac{\partial Z_{\text{ideal}}}{\partial p} = 0 \quad (4.49)$$

$$Z_{\text{real}} = pV_m/RT = 1+B'p+C'p^2; \quad \frac{\partial Z_{\text{real}}}{\partial p} = B' + 2pC' + \dots \quad (4.50)$$

și:

$$\left( \frac{\partial Z_{\text{ideal}}}{\partial p} \right)_{p \rightarrow 0} = 0, \quad \left( \frac{\partial Z_{\text{real}}}{\partial p} \right)_{p \rightarrow 0} = B' \quad (4.51)$$

Analog:

$$\left( \frac{\partial Z_{\text{real}}}{\partial V_m} \right)_{V \rightarrow \infty} = B \quad (4.52)$$

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 4.2: Temperatura Boyle pentru câteva gaze**

gaz	Ar	CO <sub>2</sub>	He	O <sub>2</sub>	aer
T. Boyle	411,5	714,8	22,6	405,9	346,8

La temperatura Boyle, ecuația virială devine:

$$pV_m = RT(1+C'p^2+\dots) \text{ sau } pV_m = RT(1+C/V_m^2+\dots) \quad (4.53)$$

cea 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*  $V_c$ .

Valorile critice sunt foarte utile în practică.

**Tabelul 4.3: 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	75,3	150,7	0,292
CO <sub>2</sub>	72,90	94	304,2	0,274
He	2,26	57,8	5,2	0,305
O <sub>2</sub>	50,14	78,0	154,8	0,308

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*<sup>8</sup>.

#### 4.9. Ecuația 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:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} \quad (4.54)$$

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:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \text{ sau } \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = RT \quad (4.55)$$

Relația (4.55) 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	He	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$a$ (atm·l <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> )	0,034	1,345	0,244	1,39	3,59
$b$ (10 <sup>-2</sup> ·l·mol <sup>-1</sup> )	2,372	3,22	2,663	3,914	4,27

## Referințe

- <sup>1</sup> Bryan G. H., *The Kinetic Theory of Gases*, Nat. 51, 1894, p. 152.
- <sup>2</sup> Groth C. P. T., *Kinetic Theory of Gases*, Courses in Fluid Dynamics, University of Toronto Institute for Aerospace Studies, 2000.
- <sup>3</sup> Brush S. G., *The Development of the Kinetic Theory of Gases: Randomness and Irreversibility*, Arch. Hist. Exact Sci. 12, 1974, p. 1/88.
- <sup>4</sup> Boltzmann L., *Physics today* 45, 1992, p. 44-51.
- <sup>5</sup> McDowell S. A. C., *A Simple Derivation of the Boltzmann Distribution*, J. Chem. Ed., 76, 1999, p. 1393.
- <sup>6</sup> Zhigilei L. V., Garrison B. J., *Velocity distribution of Molecules Ejected in Laser Ablation*, American Institute of Physics, 1997.
- <sup>7</sup> Utgikar Vivek, *Interpretation of Second Virial Coefficient*, J. Chem. Ed., 2000, 77, p. 1409.
- <sup>8</sup> Landau L. D., Lifșiț E. M., *Fizica Statistică*, București, Ed. Tehnică, 1988, p. 404.

## 5. PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII ȘI CONSECINȚELE SALE

### 5.1. Lucrul mecanic, căldura, energia

Schimbarea stării unui sistem printr-un proces termodinamic este însoțită de transfer de energie între sistem și mediul exterior sau între părțile componente ale sistemului. Există două forme generale de transfer de energie sub formă de căldură  $Q$  prin interacțiune termică și sub formă de lucru  $W$  ce poate fi mecanic, electric, magnetic, optic, chimic, etc., după tipul interacțiunii.

*Lucrul mecanic*  $W$  reprezintă produsul dintre forța  $F$  (factor intensiv constant) și deplasarea  $l$  (factor de capacitate) a corpului asupra căruia acționează forța.

$$W = F \cdot l; \quad dW = - F dl \quad (5.1)$$

*Căldura*  $Q$  reprezintă transferul de energie între corpuri aflate în contact termic datorită diferenței de temperatură dintre corpuri.

În procesele endoterme (cu acceptare de căldură din mediul exterior),  $Q > 0$  (procesul de combustie) iar în procesele exoterme (cu cedare de căldură mediului exterior),  $Q < 0$  (evaporarea apei).

Din cele enunțate mai sus rezultă că lucrul mecanic și căldura – energia mecanică – sunt de aceeași natură, astfel încât lucrul mecanic poate fi transformat în căldură și căldura în lucru mecanic.

*Energia* unui sistem este capacitatea sa de a furniza lucru mecanic. Când lucrul este efectuat asupra unui sistem capacitatea sa de a efectua un lucru crește și astfel energia sistemului crește. Când sistemul efectuează un lucru (dilatarea gazului), energia se reduce, întrucât el poate efectua mai puțin lucru decât înainte. Energia mai poate fi modificată și prin transferare sub formă de căldură.

Energia globală a unui sistem are trei componente:

- energia potențială  $E_p$  care este determinată de poziția corpului în câmpul de forțe exterioare (de tip gravitațional, magnetic, electric);
- energia cinetică  $E_c$  care este determinată de mișcarea sistemului în câmpul exterior de forțe;
- energia internă proprie corpului, independentă de forțe exterioare și este determinată de mișcarea moleculelor și a atomilor aflați în sistem.

Această energie internă cuprinde: energia de translație, energia de rotație, energia de vibrație, energia internă datorată electronilor și nucleului, cele din urmă apar în fizica atomică și nucleară.

Energia de translație, vibrație și rotație se mai numește și energie de agitație termică iar aceasta nu dă o variație în timp.

Energia intermoleculară este energia Van der Waals, de aici rezultând și apariția tranzițiilor de fază (transferul de stări de agregare).

Energia intramoleculară este energia chimică de unde rezultă că au loc reacții chimice.

## **5.2. Formularea principiului întâi din termodinamică**

Principiul I al termodinamicii reprezintă extinderea principiului echivalenței asupra tuturor formelor de energie. Poate fi enunțat ca principiul conservării energiei în procesele termodinamice care sunt însoțite de transfer de căldură, datorită degajării, absorbției și transferului energiei termice. Principiul I are la bază următorul postulat: energia unui sistem izolat este constantă.

Fie cantitatea de căldură  $Q$  și lucrul mecanic  $W$  schimbat de sistem cu mediul. Semnul energiei absorbită sau cedată de sistem se stabilește conform următoarei convenții: travaliul cedat de sistem este negativ când direcția forței coincide cu direcția mișcării.

În cazul proceselor ciclice, în care starea inițială este una și aceeași cu starea finală, formularea matematică a principiului I este:

$$Q + W = 0 \quad (5.2)$$

Dacă procesul ciclic are loc în mai multe etape, atunci:

$$\sum Q_i + \sum W_i = 0 \quad (5.3)$$

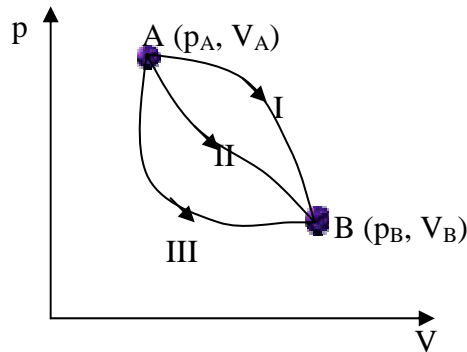
unde  $i$  este etapa procesului ciclic.

*Enunțurile principiului I al termodinamicii:*

1. Într-un proces ciclic, lucrul mecanic efectuat este egal cu căldura consumată de sistemul termodinamic.
2. Energia unui sistem izolat este constantă.
3. Nu se poate realiza o mașină termică cu funcționare periodică care să producă energie din nimic. O asemenea mașină ar constitui un „*perpetuum mobile de speța întâi*”.

### 5.3. Energia internă

În procesele neciclice,  $Q$  diferă de  $W$ .



**Fig. 5.1:**  $p = f(V)$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ciclul A - I - B - II - A: } Q_1 - Q_2 = -W_1 + W_2 \\ \text{Ciclul A - I - B - III - A: } Q_1 + W_1 = Q_3 + W_3 \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2 = Q_3 + W_3 = \text{const.} \Rightarrow Q_i + W_i = \text{const.} \quad (5.4)$$

Suma  $Q + W$  are o valoare constantă ce nu depinde de calea urmată de sistem între starea A și B și reprezintă variația unei mărimi de stare notată cu  $U$  și denumită energie internă:

$$\Delta U = Q + W \quad (5.5)$$

Astfel, la fiecare stare a sistemului corespunde o funcție determinată de energia internă cu o valoare anumită. Această energie este determinată statistic de mișcările moleculelor și atomilor care compun sistemul.

În cazul proceselor ciclice:  $\Delta U = 0$ ;  $Q + W = 0$ .

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  $\Delta U$ .

*Energia internă  $U$*  este energia totală a unui sistem și este o funcție de stare:

$$\Delta U = U_f - U_i = \text{variația energiei interne} \quad (5.6)$$

$U$  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:

$$U = U(n, p, \dots) \quad (5.7)$$

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.

#### 5.4. Dilatarea

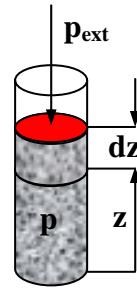
Fie un sistem ca în fig. 5.2, în care avem un cilindru cu piston mobil, fără frecare, de arie  $A$  rigid și fără masă. Ne propunem să calculăm lucrul.

Dacă presiunea exterioară este  $p_{\text{ext}}$ , 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:

$$F = p_{\text{ext}} \cdot A \quad (5.8)$$

Lucrul efectuat asupra sistemului este (prin definiția sa):

$$dW = -F \cdot dz \quad (5.9)$$



**Fig. 5.2:**  
**Lucrul mecanic al presiunii exterioare**

**Tabelul 5.1: Tipurile de lucru care se pot efectua asupra unui sistem**

tip de lucru	$dW$	observații
dilatare	$-p_{\text{ex}} \cdot dV$	$p_{\text{ex}}$ presiunea exterioară, Pa $dV$ variația de volum, $\text{m}^3$
dilatare la suprafață	$\gamma \cdot d\sigma$	$\gamma$ tensiunea superficială $d\sigma$ variația suprafeței
alungire	$F \cdot dl$	$F$ tensiunea $dl$ variația de lungime
electric	$\Phi \cdot dq$	$\Phi$ 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):

$$dW = -\vec{F} \cdot d\vec{z} \quad (5.10)$$

### *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:

$$W = 0 \quad (5.11)$$

### *Dilatarea împotriva presiunii constante*

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

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} \cdot dV = -p_{\text{ex}} \cdot \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ex}} \cdot (V_f - V_i) = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V \quad (5.12)$$

### *Dilatarea reversibilă*

*Transformarea reversibilă* = o transformare care poate fi urmată în sens invers; fenomenul este însoțit de variația infinitezimală a unei variabile.<sup>1</sup>

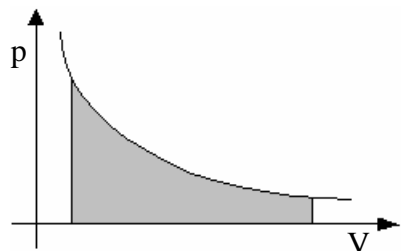
*Echilibrul sistemului cu mediul* = o variație infinitezimală a condițiilor în direcție opusă duce la schimbări în sens opus ale stării sale.

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:

$$W_{\text{e,rev}} = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} \cdot dV = - \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV \quad (5.13)$$

### *Dilatarea reversibilă izotermă*

Considerând un gaz ideal pentru care este adevărată ecuația de stare  $pV = nRT$ , ecuația (5.13) devine:



**Fig. 5.3: Coordonate (p,V) și reprezentarea lucrului mecanic**

$$W_{\text{e,rev,T}} = - \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} \cdot dV = nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (5.14)$$

Semnificația acestui lucru este aria subgraficului funcției de dependență  $p = p(V)$  din transformarea izotermă. Așa cum se poate observa și în fig. 5.3, ea rezultă din semnificația integralei Riemann pe intervalul considerat.

Ex.5.1. Calculul lucrului de obținere a gazelor. Să se calculeze lucrul efectuat prin reacția a 50g fier cu acid clorhidric:

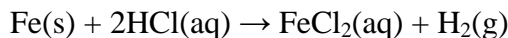
(a) într-un vas de volum fixat; (b) într-un vas deschis la 25°C și 1 atm.;

*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  $\text{H}_2$  ... 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.5.2. Să se calculeze lucrul de dilatare efectuat prin electroliza a 50g de apă la presiune constantă la 25°C. R: [-3,118kJ].

## 5.5. Calorimetria

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

$$dU = dQ + dW_e + dW_{\text{exp}} \quad (5.15)$$

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:

$$dU = dQ \text{ (la volum constant, fără lucru suplimentar)} \quad (5.16)$$

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  $\Delta U$ .

Cel mai folosit dispozitiv pentru măsurarea  $\Delta U$  este calorimetrul adiabatic. Se poate astfel urmări căldura degajată într-o reacție chimică<sup>2</sup> (vezi studiul experimental al căldurii de formare a  $\text{MgO}$ , determinarea căldurii de hidratare a  $\text{CuSO}_4$ ). Variația de temperatură a calorimetrului  $\Delta T$  este proporțională cu căldura degajată sau absorbită de reacție, prin relația:

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (5.17)$$

unde:  $C = \text{constanta calorimetrului}$ .

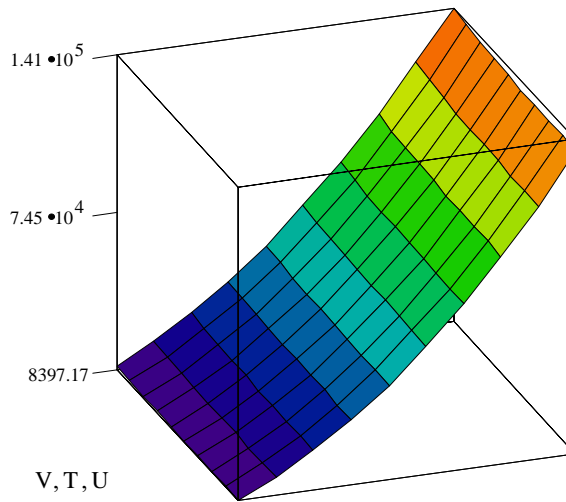
Constanta calorimetrului  $C$  se poate determina încălzind calorimetrul cu o rezistență un interval de timp  $t$ , când:

$$Q = V \cdot I \cdot t \quad (5.18)$$

unde:  $V$  reprezintă potențialul electric, iar  $I$  este intensitatea curentului.

Din (5.17) și (5.18), rezultă:

$$C = Q/\Delta T = V \cdot I \cdot t / \Delta T \quad (5.19)$$



**Fig. 5.4: Suprafața de enegie internă în conformitate cu principiul I,  $C(T) = 6.5 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ J/K}$ ,  $R = 8.314 \cdot 10^3 \text{ l·atm/mol·K}$ ,  $U_0 = 10^4 \text{ J}$ ,  $T \in [100, 325] \text{ K}$ ,  $V \in [0.1, 1] \text{ l}$**

*Capacitatea calorică* reprezintă căldura necesară pentru a încălzi întregul corp cu  $1^\circ$ , fiind o valoare medie ce rezultă din considerente experimentale.

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

$$C_s = C/m, \langle C_s \rangle_{SI} = \text{J/K} \cdot \text{kg} \quad (5.20)$$

## 5.6. Capacitatea calorică

Pornind de la:

$$dU = dQ + dW \quad (5.21)$$

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

$$dU = C \cdot dT - \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow U - U_0 = \int_{T_i}^{T_f} C(T) dT - nR \cdot \int_{V_i}^{V_f} \frac{T}{V} dV \quad (5.22)$$

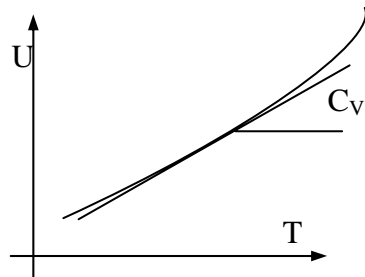
În cazul cel mai simplu  $C$  este independentă de temperatură, însă în general  $C$  variază cu temperatura. Deoarece într-o transformare oarecare temperatura variază odată cu variația volumului avem  $T = T(V)$  și integrala nu poate fi calculată decât dacă se cunoaște dependența  $T = T(V)$ . O altă 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  $U = U(T, V)$  (fig. 5.4):

$$U = U_0 + \sum_{i=0}^{N-1} C(T_i) \cdot (T_{i+1} - T_i) - nR \cdot \sum_{i=0}^{N-1} \frac{T_{i+1}}{V_{i+1}} (V_{i+1} - V_i) \quad (5.23)$$

Intersectând această suprafață cu planuri paralele cu axa temperaturii, obținem curbele de dependență  $U = U(T)$  la volum constant (fig. 5.5).

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

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=\text{const}} \quad (5.24)$$



**Fig. 5.5: Semnificația lui  $C_V$  în diagrama  $U = U(T)$ ,  $V = \text{const}$ .**

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

Se definește *capacitatea calorică molară la volum constant*,

$$C_{V,m} = C_V/n \quad (5.25)$$

și *capacitatea calorică specifică la volum constant*,

$$C_{V,s} = C_V/m \quad (5.26)$$

Avem deci:

$$dU = C_V(T) \cdot dT, \text{ la } V = \text{const.} \quad (5.27)$$

Dacă capacitatea calorică este independentă de temperatură pe intervalul studiat,

$$\Delta U = C_V \cdot \Delta T \quad (5.28)$$

rezultă:

$$Q_v = \Delta U = C_V \cdot \Delta T \quad (5.29)$$

unde  $Q_v$  este căldura absorbită la volum constant.

## 5.7. 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  $p$  (fig. 5.6).

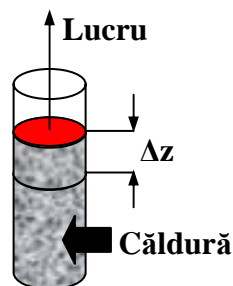


Fig. 5.6: Transformarea căldurii în lucru

$$H = U + pV \quad (5.30)$$

Diferențiala entalpiei se poate scrie:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (5.31)$$

$$dH = dQ + Vdp \quad (5.32)$$

Pentru  $p = \text{const.}$ , rezultă:

$$dH_p = dQ_p; \Delta H_p = Q_p \quad (5.33)$$

La presiune constantă, căldura absorbită de sistem servește numai la creșterea entalpiei sale.<sup>3</sup>

a) În sistem închis:  $H = H(T, p)$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (5.34)$$

Pentru  $p = \text{const.}$ :

$$dQ_p = dH_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = C_p dT \quad (5.35)$$

unde  $C_p$  este *căldura molară izobară* și reprezintă cantitatea de căldură ce trebuie dată sistemului pentru a-și ridica temperatura cu 1°C la presiune și compoziție constantă.

Pentru  $T = \text{const.}$ :

$$dQ_T = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp - V dp = \left[ \frac{\partial H}{\partial p} - V \right] dp \quad (5.36)$$

unde  $\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = h_T$  are dimensiune de volum și se numește coeficient de presiune al entalpiei.  $dQ_T$  este căldura necesară pentru a mări presiunea sistemului cu o unitate la temperatura constantă.

$$dH = C_p dT + h_T dp \quad (5.37)$$

$$dQ = C_p + (h_T - V) dp \quad (5.38)$$

b) În sistem deschis:  $H = H(T, p, n_i)$ , unde  $i$  este numărul de componenți,  $n_i$  este compoziția sistemului.

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left( \frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_{j \neq A}} dn_A + \\ + \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{j \neq B}} dn_B + \dots + \left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_{j \neq k}} dn_k \quad (5.39)$$

unde:  $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = H_i'$  = entalpia molară parțială a componentului i.

$$dH = C_p dT + h_T dp + \sum_{i=1}^k H_i' dn_i \quad (5.40)$$

$$dQ = dH - V dp = C_p dT + (h_T - V) dp + \sum_{i=1}^k H_i' dn_i \quad (5.41)$$

$$dQ_{p,T} = \sum_{i=1}^k H_i' dn_i = H_{T,p} \quad (5.42)$$

Expresia din ecuația (5.42) reprezintă căldura necesară transferului izoterm-izobar dintre două sisteme cu reacții chimice.

c) În sisteme cu reacții chimice:  $H = H(T, p, \lambda)$

$$dH = C_{p,\lambda} dT + h_{T,\lambda} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,p} d\lambda \quad (5.43)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,p} d\lambda = dH_{T,p} = \sum_{i=1}^k H_i' dn_i \xrightarrow{dn_i = \nu_i d\lambda} dH_{T,p} =$$

$$\left[ \sum (\nu_i H_i')_{\text{produsi}} - \sum (\nu_i H_i')_{\text{reactanti}} \right] d\lambda = \Delta^r H d\lambda \quad (5.44)$$

$\Delta^r H$  reprezintă variația stoechiometrică a entalpiei și este denumită *entalpie de reacție*.

$$dH = C_{p,\lambda} dT + h_{T,\lambda} dp + \Delta^r H d\lambda \quad (5.45)$$

$$dQ = C_{p,\lambda} dT + (h_{T,\lambda} - V) dp + \Delta^r H d\lambda \quad (5.46)$$

$$Q_{T,p} = \Delta^r H \quad (5.47)$$

Pentru  $\Delta\lambda = 1$ , adică pentru unitatea de reacție, cantitatea de căldură schimbată de reacție este egală cu variația de entalpie a substanței finale și inițiale indiferent de substanțele intermediare existente.

Astfel, un transfer de căldură produce modificări în popularea nivelelor energetice fără să schimbe valorile diverselor nivele de energie.

Ex.5.3. Relația între  $\Delta H$  și  $\Delta U$ . Variația energiei interne la transformarea a 1 mol  $\text{CaCO}_3$  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<sup>-3</sup>. 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 (5,44). 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:

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

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  $\Delta U$ , sub 0,1%, ceea ce este în general adevărat pentru fazele condensate, cu excepția presiunilor mari, când termenul  $pV$  nu mai e neglijabil.

Ex.5.4. Să se calculeze diferența dintre  $\Delta H$  și  $\Delta U$  la transformarea a 1 mol de staniu cenușiu (cu densitatea 5,75gcm<sup>-3</sup>) în staniu alb (cu densitatea 7,31gcm<sup>-3</sup>) la presiunea de 10 bar. La 298K,  $\Delta H = 2,1 \text{ kJ}$ . R: [ $\Delta H - \Delta U = -4,4\text{kJ}$ ].

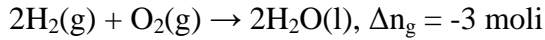
Pentru gazele ideale, se poate scrie:

$$H = U + pV = U + nRT \quad (5.48)$$

astfel încât într-o reacție chimică care implică gaze,

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g \quad (5.49)$$

În reacția:



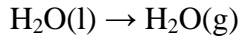
așa încât la 298K,  $\Delta H - \Delta U = -7.5\text{kJ}$ .

Ex.5.5. 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:*  $\Delta H = q_{\text{v,p}} = VIt = 0.5 \cdot 12 \cdot 300 = 1,8\text{kJ} \Rightarrow \Delta H_{\text{m}} = \Delta H \cdot m/M = 41 \text{ kJmol}^{-1}$ ;

În procesul:



variația numărului de moli de gaz este  $\Delta n_{\text{g}} = +1 \text{ mol} \Rightarrow \Delta U_{\text{m}} = \Delta H_{\text{m}} - RT = 38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

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

## 5.8. Variația entalpiei cu temperatura

Reamintindu-ne relația (5.42), rezultă că entalpia unei substanțe crește la creșterea temperaturii (fig. 5.7).

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

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=\text{const}} \quad (5.50)$$

În mod analog cu celelalte mărimi molare se definește *capacitatea calorică molară la presiune constantă*

$C_{p,m}$ :

$$C_{p,m} = C_p / n \quad (5.51)$$

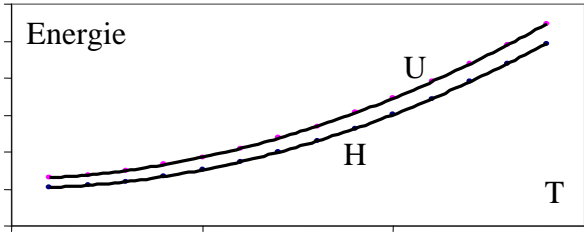
Pentru variații infinitezimale de temperatură, (5.35) devine  $dH = C_p dT$ , iar pentru intervale de temperatură  $\Delta T$  pe care  $C_p$  este constant, avem:

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (5.52)$$

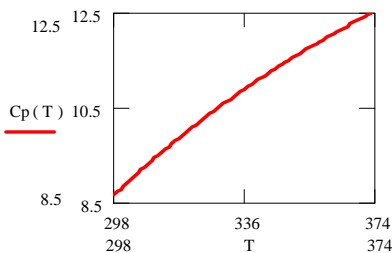
Pentru variații mai mari de temperatură, dependența  $C_p$  și  $C_{p,m}$  de temperatură se aproximează printr-o ecuație de forma:

$$C_{p,m} = a + bT + c/T^2 \quad (5.53)$$

Reprezentând grafic pentru 1 mol de  $\text{CO}_2$  capacitatea calorică molară la presiune constantă și entalpia în funcție de temperatură, pe baza ecuațiilor (5.50-5.53) obținem datele prezentate în fig. 5.8).



**Fig. 5.7: Variația entalpiei și energiei interne cu temperatura**

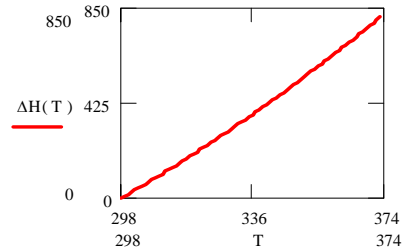


$$a := 16.86 \quad b := 4.77 \cdot 10^{-3}$$

$$c := -8.54 \cdot 10^5 \quad T1 := 298$$

$$C_p(T) := a + b \cdot T + \frac{c}{T^2}$$

$$\Delta H(T) := \int_{T1}^T C_p(\tau) d\tau$$



**Fig. 5.8: Dependența de temperatură a  $C_p$  și  $\Delta H$  în intervalul [298K,373K] pentru 1 mol  $\text{CO}_2$**

**Tabelul 5.2: Valorile coeficienților a, b și c din ecuația 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 <sub>2</sub> O (l)	75,29	0	0
CO <sub>2</sub> (g)	44,22	$8,79 \cdot 10^{-3}$	$-8,62 \cdot 10^{-5}$	N <sub>2</sub> (g)	28,58	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$-0,5 \cdot 10^{-5}$

Ex.5.6. Care este variația de entalpie molară a N<sub>2</sub> la încălzirea de la 25°C la 100°C? Se vor folosi datele din tabelul 5.2. R: [2,20kJmol<sup>-1</sup>].

Ex.5.7. La temperaturi foarte scăzute, capacitatea calorică a unui solid este proporțională cu T<sup>3</sup> deci se poate scrie C<sub>V</sub> = aT<sup>3</sup>. Care este variația de entalpie a unei astfel de substanțe când este încălzită de la 0 la o temperatură T?

*Rezolvare:*

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

### 5.9. 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.*

În cazul sistemelor închise:

$$dU = dQ + dW \quad (5.54)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.55)$$

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad /: dTp \quad (5.56)$$

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.57)$$

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.58)$$

Ecuția (5.58) este o ecuație general valabilă pentru orice stare de agregare și pentru orice substanță.

În cazul gazelor perfecte, energia nu variază cu volumul în condiții izoterme, adică presiunea internă este egală cu zero.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = p_i = 0 \quad (5.59)$$

Pentru un mol de gaz avem:

$$pV = RT \Rightarrow V = RT/p \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R/p \Rightarrow C_p - C_V = pR/p \Rightarrow$$

$$C_p - C_V = R \quad (5.60)$$

Pentru n moli de gaz ideal avem:

$$C_p - C_V = nR \Leftrightarrow C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (5.61)$$

Constanta universală a gazelor perfecte  $R$  reprezintă surplusul de căldură necesar pentru dilatarea unui mol de gaz perfect la încălzirea izobară cu  $1^{\circ}\text{C}$  față de încălzirea izocoră tot cu  $1^{\circ}\text{C}$  ultima având loc fără dilatare.

## 5.10. 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  $\Delta H$  sau  $\Delta U$  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*  $\Delta H^0$  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.

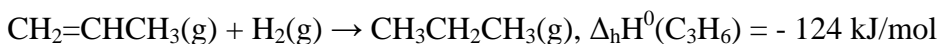
### 5.10.1. Legea Lavoisier-Laplace

Efectul termic al unui proces fizico-chimic desfășurat în sens direct este egal și de semn contrar cu cel produs în procesul invers.

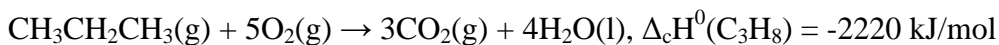
### 5.10.2. Legea Hess

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



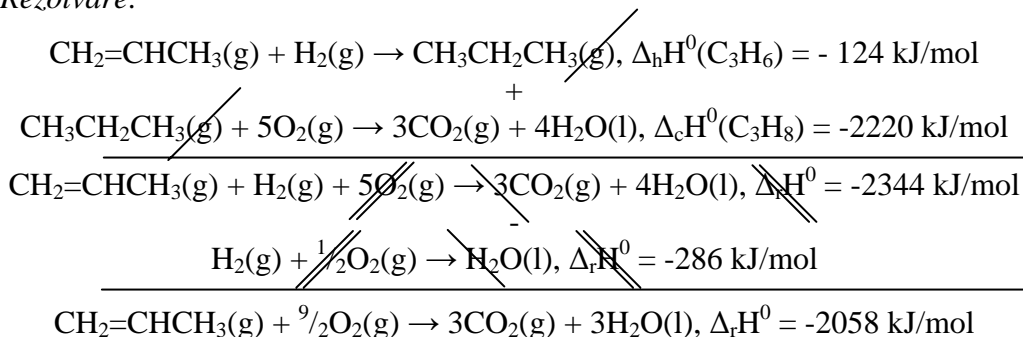
Entalpia de reacție standard pentru combustia propanului:



Să se calculeze entalpia de reacție standard pentru combustia propenei.

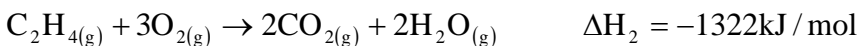
*Metoda:* Se adună și se scad reacțiile date, precum și alte reacții dacă este nevoie, pentru a se obține reacția cerută. Se adună și se scad apoi, în același mod, entalpiile reacțiilor respective.

*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  $\text{CuSO}_4$ .

Ex.5.9. Cunoscând următoarele ecuații termochimice:



Să se calculeze variația de entalpie a reacției de hidrogenare a acetilenei la etenă.

R:  $\Delta\text{H} = -175 \text{ kJ/mol}$ .

### 5.11. 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  $\Delta_{\text{tr}}\text{H}$ .

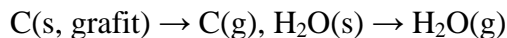
Două astfel de exemple sunt entalpia standard de vaporizare  $\Delta_{\text{vap}}\text{H}^0$  și entalpia standard de topire  $\Delta_{\text{top}}\text{H}^0$ .

**Tabelul 5.3: Valori pentru  $\Delta_{\text{vap}}H^0$  și  $\Delta_{\text{top}}H^0$  la temperatura de tranziție:**

	$T_{\text{top}}$	$\Delta_{\text{top}}H^0$	$T_{\text{vap}}$	$\Delta_{\text{vap}}H^0$
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	278,61	10,59	353,2	30,8
H <sub>2</sub> 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*  $\Delta_{\text{sub}}H^0$  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:

$$\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{top}}H + \Delta_{\text{vap}}H \quad (5.62)$$

O altă consecință este:

$$\Delta_{\text{tr(A} \rightarrow \text{B)}}H = -\Delta_{\text{tr(B} \rightarrow \text{A)}}H \quad (5.63)$$

*Entalpia de dizolvare (solvatare)*  $\Delta_{\text{sol}}H$  este variația de entalpie la dizolvarea într-o anumită cantitate de solvent. Entalpia limită standard de dizolvare  $\Delta_{\text{sol}}H^0$  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 5.4: Entalpii limită de dizolvare  $\Delta_{\text{sol}}H^0$  la 298K**

Solvat	NaF(s)	KF(s)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)	NaCl(s)	KCl(s)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)
$\Delta_{\text{sol}}H^0$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	1,90	-17,74	25,9	3,89	17,22	-95,28

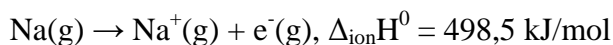
Este necesară o clasificare a tipurilor de entalpii. Ea este redată în Tabelul 5.5:

**Tabelul 5.5: Clasificarea diferitelor tipuri de entalpii de transformare în termochimie**

Tranziție	Proces	Simbol
Tranziție (general)	Faza $\alpha \rightarrow$ faza $\beta$	$\Delta_{tr}H$
Topire	solid $\rightarrow$ lichid	$\Delta_{top}H$
Vaporizare <sup>4</sup>	lichid $\rightarrow$ gaz	$\Delta_{vap}H$
Sublimare	solid $\rightarrow$ gaz	$\Delta_{sub}H$
Amestecare Fluide	pur, ... $\rightarrow$ amestec	$\Delta_{am}H$
Dizolvare <sup>5</sup>	solut, solvent $\rightarrow$ soluție	$\Delta_{sol}H$
Hidratare	$X^{\pm}(s,g) \rightarrow X(aq)$	$\Delta_{hid}H$
Atomizare	Specie(s,l,g) $\rightarrow$ Atomi (g)	$\Delta_{at}H$
Ionizare	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$	$\Delta_{ion}H$
Acceptare de electron	$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_eH$
Reacție	Reactanți $\rightarrow$ Produși	$\Delta_rH$
Combustie	Compus(s,l,g) + O <sub>2</sub> (g) $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O(l,g)	$\Delta_cH$
Formare	Elemente $\rightarrow$ Compus	$\Delta_fH$
Activare	Reactanți $\rightarrow$ Complex Activat	$\Delta_zH$

## 5.12. Entalpii de ionizare

Entalpia de ionizare  $\Delta_{ion}H$  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,  $\Delta n_g = 1$  mol, energia internă molară de ionizare  $E_i$  (*energia de ionizare*) diferă de entalpia de ionizare prin termenul RT:

$$\Delta_{ion}H = E_i + RT \quad (5.64)$$

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

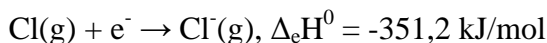
mai multă energie pentru a îndepărta un electron dintr-o specie încărcată pozitiv decât din specia neutră (Tabelul 5.6).

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

**Tabelul 5.6: Prima și a doua energie de ionizare standard  $E_{i1}$ ,  $E_{i2}$  (kJ/mol) la câteva gaze**

gaz	H	He	Mg	Na
$E_{i1}$	1312	2372	738	496
$E_{i2}$	-	5251	1451	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 5.7):

$$\Delta_e H^0 = -E_{ae} - RT \quad (5.65)$$

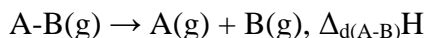
**Tabelul 5.7: Afinități standard pentru electron  $E_{ae}$  (kJ/mol)**

Cl	F	H	O	$\text{O}^-$
349	328	73	141	-884

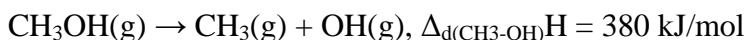
Se observă că fixarea primului electron la oxigen este exotermă iar fixarea celui de-al doilea electron este puternic endotermă.

### 5.13. Entalpii de legătură

Entalpia de disociere a unei legături  $\Delta_{d(A-B)} H$  (Tabelul 5.8) este entalpia de reacție molară pentru ruperea legăturii:



unde A și B pot fi și grupe de atomi:



**Tabelul 5.8: Valori ale entalpiei standard de disociere a legăturii  $\Delta_{\text{d}(\text{A-B})}\text{H}$  (kJ/mol) la 298K**

H-CH <sub>3</sub>	H-Cl	H-H	H-OH	H-O	H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>
435	431	436	492	428	368

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 5.9).

**Tabelul 5.9: 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.

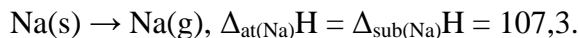
*Entalpia de atomizare*  $\Delta_{\text{at}}\text{H}$  este entalpia de reacție molară pentru separarea tuturor atomilor dintr-o substanță.

Ea este suma tuturor entalpiilor de disociere:

$$\Delta_{\text{at}}\text{H} (\text{Subst}) = \Sigma \Delta_{\text{d}(\text{Subst})}\text{H} \quad (5.66)$$

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

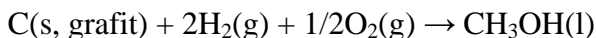
De asemenea, pentru un element solid care se evaporă într-un gaz monoatomic, ea este egală cu entalpia de sublimare, ca în procesul:



Alte valori:  $\Delta_{\text{at}(\text{K})}\text{H} = \Delta_{\text{sub}(\text{K})}\text{H} = 89,2$ ;  $\Delta_{\text{at}(\text{Cu})}\text{H} = \Delta_{\text{sub}(\text{Cu})}\text{H} = 338,3$ ;

$$\Delta_{\text{at}(\text{C,grafit})}\text{H} = \Delta_{\text{sub}(\text{C})}\text{H} = 716,7.$$

Ex.5.10. Să se folosească datele de entalpii de legătură medii și entalpii de atomizare pentru calcularea variației de entalpie standard ce însoțește reacția:



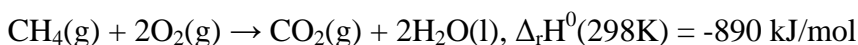
*Rezolvare:*  $\text{C}(\text{s, grafit}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + 4\text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$  și de aici:

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

Valoarea rezultată din experiment este -239 kJ/mol.

### 5.14. Entalpii de reacție

În sens mai larg, *entalpia de reacție* (sau *căldura de reacție*)  $\Delta_r\text{H}^0$  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:

$$0 = \sum_J \nu_J \cdot J \quad (5.67)$$

unde: J = substanțe;

$\nu_J$  = coeficienți stoechiometrici.

Convențional, în definiția din (5.67), se consideră produșii cu coeficienți pozitivi și reactanții cu coeficienți negativi. Pentru o astfel de ecuație,  $\Delta_r\text{H}^0$  se calculează cu:

$$\Delta_r\text{H}^0 = \sum_J \nu_J \cdot \text{H}^0(\text{J}) \quad (5.68)$$

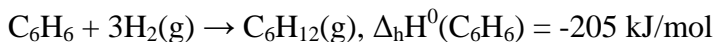
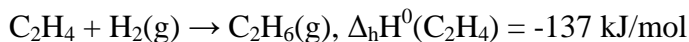
unde:  $\text{H}^0(\text{J})$  = entalpia molară standard a speciei J.

*Entalpia standard de combustie*  $\Delta_c H^0$  este entalpia de reacție standard pentru oxidarea completă a unui compus organic la  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  (dacă conține C,H,O) și  $\text{N}_2$  (dacă conține și N) (Tabelul 5.10).

**Tabelul 5.10: 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	$\text{C}_6\text{H}_6$	lichid	49,0	-3268
etan	$\text{C}_2\text{H}_6$	gaz	-84,7	-1560
glucoză	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	solid	-1274,0	-2808
metan	$\text{CH}_4$	gaz	-74,8	-890
metanol	$\text{CH}_4\text{O}$	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 (5.68). Fie hidrogenarea etenei și a benzenului:



Deși  $\text{C}_6\text{H}_6$  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.

### 5.15. Entalpii de formare

*Entalpia standard de formare*  $\Delta_f H^0$  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<sub>2</sub>;
  - 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 5.11).

**Tabelul 5.11: Entalpii de formare  $\Delta_f H^0$  [kJ/mol] pentru câțiva compuși anorganici**

H <sub>2</sub> O(l)	NH <sub>3</sub> (g)	NO <sub>2</sub> (g)	NaCl(s)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	KCl(s)
-285,8	-46,1	33,2	-411,2	-187,8	50,6	9,2	-436,8

### 5.16. Ciclul Born – Haber

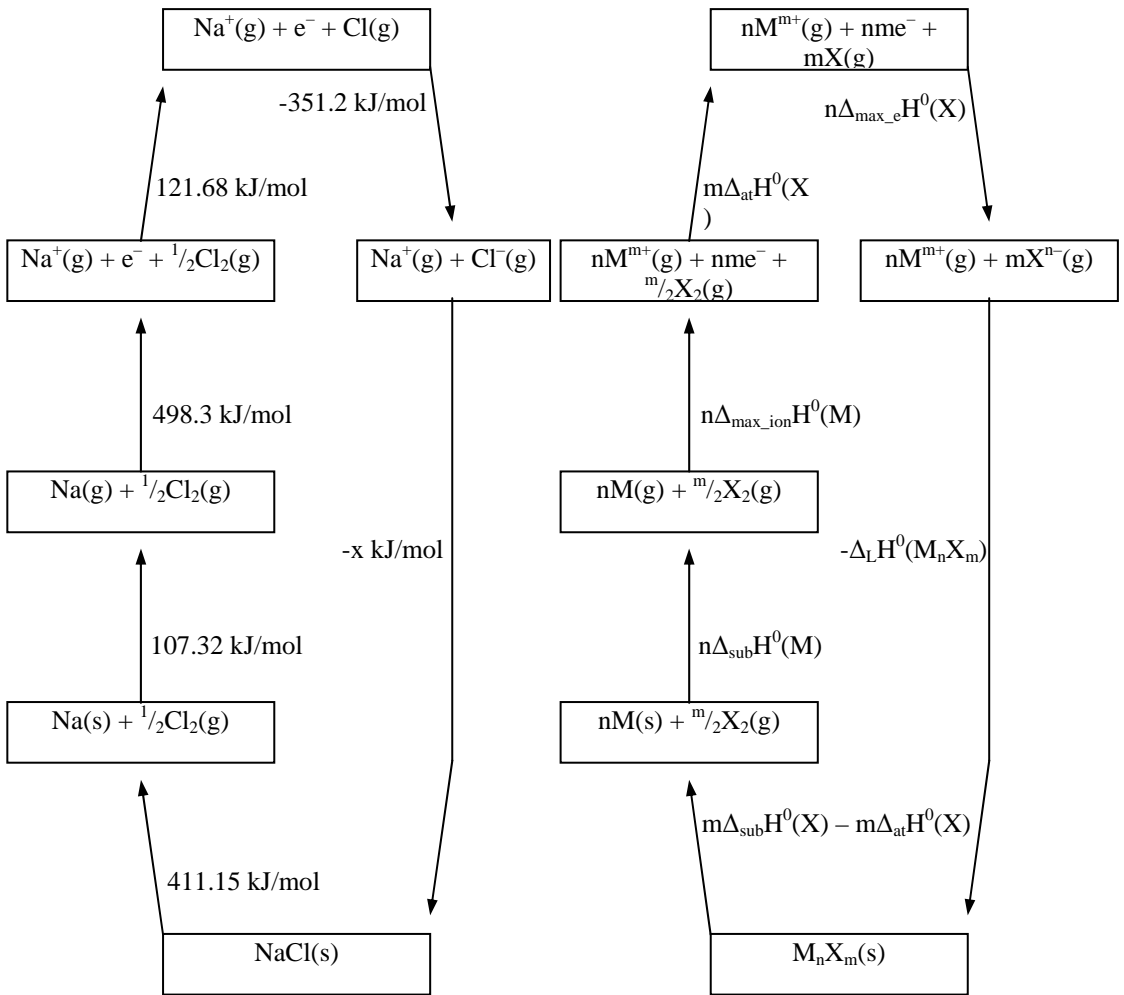
Un ciclu Born – Haber (fig. 5.9) este realizat prin exprimarea entalpiilor de formare pe un drum închis adică având starea finală identică cu starea inițială considerată.

Deoarece entalpia e funcție de stare,

$$\oint_{\gamma} dH = \oint_{\gamma} H'(\gamma) d\gamma = 0, \forall \gamma \text{ drum (închis)} \quad (5.69)$$

Ciclul Born – Haber <sup>6</sup> se poate folosi pentru determinarea unei entalpii necunoscute, așa cum este exemplificat pentru entalpia de rețea pentru clorura de sodiu (fig. 5.9):

$$\Delta_L H^0(\text{NaCl}) = \dots = 787,2 \text{ kJ/mol.}$$



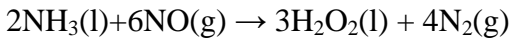
**Fig. 5.9:** Reprezentarea unui ciclu Born-Haber (a) pentru NaCl, (b) pentru o sare  $M_nX_m$

O consecință a legii lui Hess și a faptului că entalpia este funcție de stare (5.71), 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.

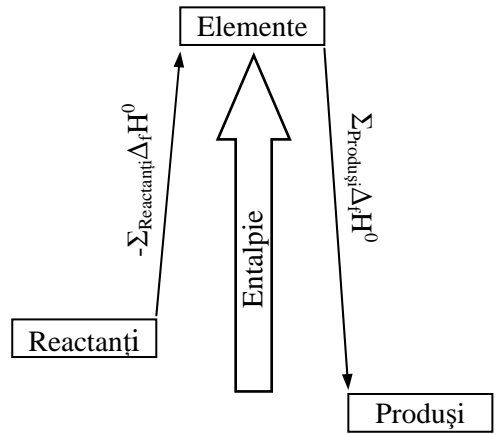
Ex.5.11. Să se calculeze entalpia de rețea a bromurii de calciu. R: [2148 kJ/mol].

Cu ajutorul ciclului Born – Haber se poate exprima entalpia de reacție prin entalpii de formare (fig. 5.10).

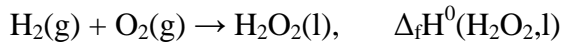
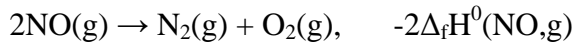
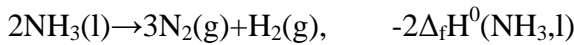
Fie reacția:



Entalpia de reacție se calculează astfel:

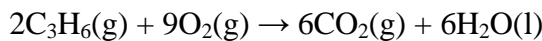


**Fig. 5.10: Schematizarea exprimării entalpiei de reacție din entalpiile de formare**



de unde  $\Delta_r H^0 = -956,5 \text{ kJ/mol}$ . ( $\Delta_r H^0 = -2\Delta_f H^0(\text{NH}_3) - 2\Delta_f H^0(\text{NO}) + \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_2) + 4\Delta_f H^0(\text{N}_2)$ ,  $\Delta_f H^0(\text{N}_2) = 0$ )

Ex.5.12. Să se exprime entalpia de reacție standard pentru:

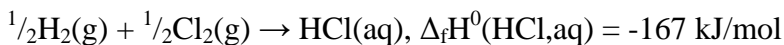


prin entalpii de formare.

$$R: \Delta_r H^0 = 6\Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 6\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^0(\text{C}_3\text{H}_6) - 9\Delta_f H^0(\text{O}_2).$$

### 5.17. 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 fig. 5.9. 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:

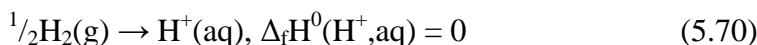
$$\Delta_{\text{hid}}H^0(\text{NaCl}) = -783,4 \text{ kJ/mol.}$$

**Tabelul 5.12: Valori ale entalpiei molare standard de hidratare la diluție  $\infty$ ,  $\Delta_{\text{hid}}H^0$  (kJ/mol) la 298K**

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
F <sup>-</sup>	-1026	-911	-828
Cl <sup>-</sup>	-884	-783	-685
Br <sup>-</sup>	-856	-742	-658

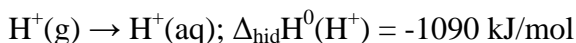
Entalpia de formare a ionilor individuali în soluție poate fi obținută din suma entalpiilor de formare ale ionilor unui compus complet ionizat în soluție (*electrolit tare*), așa cum a fost reprezentat și pe schema alăturată.

Prin convenție,



Entalpiile limită de formare ale ionilor în soluții apoase sunt prezentate în Tabelul 5.13.

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  $\Delta_f H^0(\text{H}^+, \text{g}) = 1090$  kJ/mol.

**Tabelul 5.13: Entalpii limită de formare a ionilor în soluții apoase,  $\Delta_f H^0$  (kJ/mol), la 298K**

Cationi	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
	0	-240,1	64,8	-531
Anioni	HO <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
	-230	-167,2	-909,3	-1277,3

Datele din Tabelul 5.14 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 5.14: Entalpii de hidratare a câtorva ioni,  $\Delta_{\text{hid}}H^0$  (kJ/mol), la 298K**

Li <sup>+</sup>	-520	F <sup>-</sup>	-506
Na <sup>+</sup>	-405	Cl <sup>-</sup>	-364
K <sup>+</sup>	-321	Br <sup>-</sup>	-337

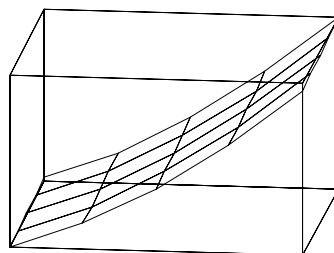
### Referințe

- 
- <sup>1</sup> Vâlcu R., Dobrescu V., *Termodinamica proceselor ireversibile*, Ed. Tehnică, București, 1982.
- <sup>2</sup> Marzzacco Charles J., *The Enthalpy of Decomposition of Hydrogen Peroxide: A General Chemistry Calorimetry Experiment*, J. Chem. Ed., 76, 1999, p. 1517.
- <sup>3</sup> Yi, Liang; Sheng-Lu, Kuang; Song-Sheng, Qu., *Some Views in the Internal Energy and Enthalpy of Gases*, J. Chem. Ed., 72, 1995, p. 408.
- <sup>4</sup> Kennedy Sr., Alvin P., *Determination of Enthalpy of Vaporization Using a Microwave Oven*, J. Chem. Ed., 74, 1997, p. 1231.
- <sup>5</sup> Karunakaran K., *Determination of Solution Enthalpy: An Easy and Simple Method (CEC)*, J. Chem. Ed., 56, 1979, p. 389.
- <sup>6</sup> Lutzow H. J., *Enthalpy Cycles in Inorganic Chemistry*, J. Chem. Ed., 51, 1974, p. 460.

## 6. O PRIVIRE MATEMATICĂ ASUPRA PRINCIPIULUI I AL TERMODINAMICII

### 6.1. 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.



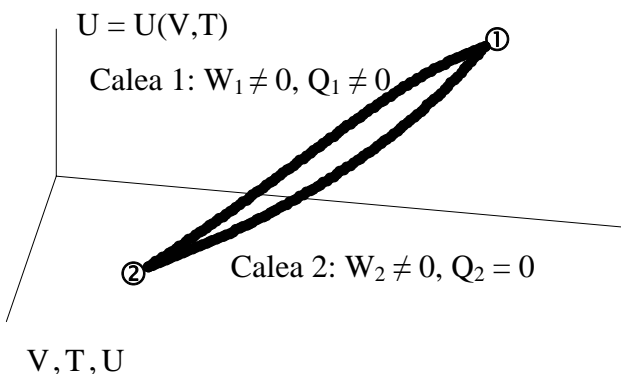
$V, T, U$

**Fig. 6.1: Suprafața de energie internă la transformările unui sistem**

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 (fig. 6.1).

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) (fig. 6.2).<sup>1,2</sup> Energiile interne atinse de sistem pe cele două căi sunt aceleași  $U_{\text{①}}$  respectiv  $U_{\text{②}}$ .

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



**Fig. 6.2: Două transformări ale unui sistem  
Calea1 – oarecare, Calea2 – adiabatică**

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1, dU \text{ diferențială exactă} \quad (6.1)$$

$$\Delta H = \int_1^2 dH = H_2 - H_1, dH \text{ diferențială exactă} \quad (6.2)$$

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

Astfel:

$$Q = \int_{\gamma[1,2]} dQ, dQ \text{ diferențială inexactă} \quad (6.3)$$

$$W = \int_{\gamma[1,2]} dW, dW \text{ diferențială inexactă} \quad (6.4)$$

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

Ex.6.1. 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  $\Delta U$  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):

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

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \cdot dV = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ex.6.2. 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<sub>ex</sub>ΔV; W = -p<sub>ex</sub>ΔV, ΔU = 0]

### 6.2. Variații de energie internă în funcție de diferențialele 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:

$$U = U(V,T) \tag{6.5}$$

Dacă volumul variază infinitezimal de la V la V+dV când T = const., atunci U variază la U':

$$U' = U + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \tag{6.6}$$

Dacă acum temperatura variază infinitezimal de la T la T+dT când V = const., atunci U variază la U' care este dat de expresia (6.7):

$$\begin{aligned}
& \left( U + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right) + \left( \frac{\partial \left( U + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right)}{\partial T} \right)_V dT = \\
& = U + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right)}{\partial T} \right)_V dV dT
\end{aligned} \tag{6.7}$$

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

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \tag{6.8}$$

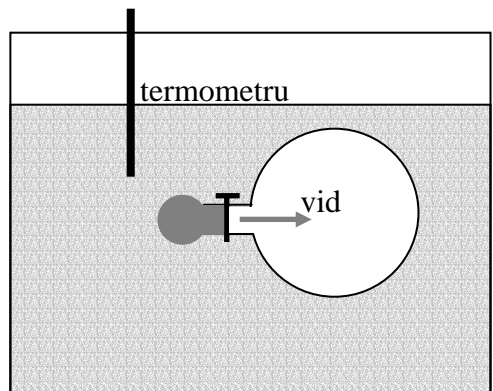
Înlocuind în (6.8) cu  $C_V$  termenul de variație în raport cu volumul, obținem:

$$dU = \pi_T dV + C_V dT, \pi_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \tag{6.9}$$

$\pi_T$  măsoară variația lui  $U$  cu volumul la temperatură constantă și are aceleași dimensiuni cu presiunea.

### 6.3. Experiența lui Joule

James Joule a considerat că se poate măsura  $\pi_T$  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



**Fig. 6.3: Experiența lui Joule**

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 experimentului <sup>3</sup>,  $\Delta U = 0$ . Rezultă că la gazul ideal (modelul care corespunde experimentului din fig. 6.3) energia internă practic nu variază când un gaz se dilată izoterm.

Ex.6.3. Din ecuația Van der Waals pentru amoniac se poate evalua că pentru o probă de  $\text{NH}_3$ ,  $\pi_T = 840 \text{ Pa}$  la  $300 \text{ K}$  și se cunoaște experimental că  $C_{V,m} = 27,32 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . Care este variația de energie internă pentru  $1 \text{ mol NH}_3$ , când s-a încălzit cu  $2\text{K}$  și s-a comprimat cu  $100 \text{ cm}^3$ .

Metoda. Variația infimizezimală de volum și temperatură conduce la variație infimizezimală de energie internă. Pentru variații mici, se poate aproxima  $\Delta U$  prin:

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

Rezolvare:  $\Delta U = -840 \text{ Jm}^{-3} \cdot (100 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3) + (1 \text{ mol} \cdot 27,32 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \cdot 2\text{K} = -0,084 \text{ J} + 55 \text{ J} \approx 55 \text{ J}$ . Observație: Variația energiei interne este dominată de efectul temperaturii. Dacă amoniacul s-ar comporta ca un gaz perfect,  $\pi_T$  ar fi  $0$  și variația de volum nu ar influența valoarea energiei interne.

#### 6.4. Derivate parțiale

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

Avem:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (6.10)$$

Rezultă:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (6.11)$$

Mai avem:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \quad (6.12)$$

Foarte utilă este și relația lui Euler:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (6.13)$$

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):

$df = g(x,y)dx + h(x,y)dy$  diferențială totală  $\Leftrightarrow$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \quad (6.14)$$

În acest ultim caz, ecuația (6.14), integrala lui  $df$  este independentă de drum.

Ex.6.4. Să se calculeze diferențialele pentru funcția  $f(x,y) = ax^3 + by^2$ ,  $z(x,y) = x+y$ .

### 6.5. Variația energiei interne la presiune constantă

Folosind relația (6.11) și relația (6.9), se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_v \quad (6.15)$$

Se introduce coeficientul de dilatare al unei substanțe,  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (6.16)$$

cu care ecuația (6.15) devine:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \alpha \pi_T V + C_V \quad (6.17)$$

Ecuația (6.17) este o ecuație generală care este valabilă atâta timp cât sistemul este închis.

Pentru variații mici, valorile  $\alpha$ ,  $\pi_T$  și  $C_V$  pot fi considerate constante (Tabelul 6.1).

**Tabelul 6.1: Valorile  $\alpha$  și  $\pi_T$  pentru câteva substanțe**

substanță	benzen	diamant	plumb	apă
$\alpha$ [ $\cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ]	12,4	0,03	0,861	2,1
$\pi_T$ [ $\cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ ]	92,1	0,187	2,21	49,6

Ex.6.5. Să se calculeze variația de volum care are loc la încălzirea a  $50 \text{ cm}^3$  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.6.6. Pentru cupru,  $\alpha = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ; să se calculeze variația de volum la încălzirea unei bucăți de cupru de volum  $50 \text{ cm}^3$  cu 5K. R: [ $12 \text{ mm}^3$ ].

## 6.6. 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:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (6.18)$$

Ținând seama de definiția lui  $C_p$  se obține relația:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + C_p dT \quad (6.19)$$

Variația entalpiei la volum constant se obține din (6.18):

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_p \quad (6.20)$$

Folosim relațiile pentru derivata parțială a presiunii în raport cu temperatura:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = - \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}, \quad \kappa_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (6.21)$$

unde:  $\kappa_T$  se numește *coeficientul de compresibilitate izotermă*.

Folosim relațiile pentru derivata parțială a entalpiei în raport cu presiunea:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_H \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_p} = - \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -\mu \cdot C_p, \quad \mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (6.22)$$

unde:  $\mu$  se numește *coeficientul Joule-Thomson*.

Din (6.22) și (6.21) introduse în (6.20), avem:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left( 1 - \frac{\alpha \mu}{\kappa_T} \right) C_p \quad (6.23)$$

*Exemplu de calcul al lui  $\mu$ ,  $\pi_T$  și  $\kappa_T$  pentru gazele ideale:*

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{nRT}{p} \right) \right)_T = -\frac{nRT}{V} \left( \frac{\partial \frac{1}{p}}{\partial p} \right) = \frac{nRT}{V} \frac{1}{p^2} = \frac{nRT}{pV} \frac{1}{p} = \frac{1}{p} \quad (6.24)$$

$$\mu = -\frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial (C_p T)}{\partial p} \right)_T = -\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (6.25)$$

$$\pi_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial C_v T}{\partial V} \right)_T = C_v \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (6.26)$$

Din ecuațiile (6.24 – 5.26), rezultă că  $\pi_T$  și  $\mu$  măsoară abaterile de la legea gazului ideal.

Ex.6.7. Coeficientul de compresibilitate izotermă  $\kappa_T$  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  $50 \text{ cm}^3$  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  $\kappa_T$  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.

*Metoda2:* Se integrează ecuația din formula de definiție a lui  $\kappa_T$  când rezultă:

$$\Delta V = V(1 - e^{-\kappa_T \Delta p}) = 0,246$$

Ex.6.8. O probă de cupru cu un volum de  $50 \text{ cm}^3$  este supusă unei presiuni de 100 atm și o creștere de temperatură de 5 K. Să se calculeze coeficientul de compresibilitate izotermă  $\kappa_T$  pentru cupru, dacă se produce o micșorare de volum de  $8,8 \text{ mm}^3$ . ( $\alpha_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ).

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

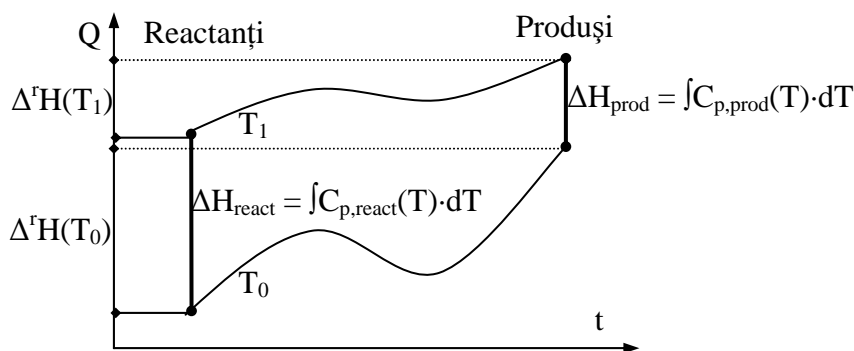
$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp, \ln \frac{V - \Delta V}{V} = \alpha \Delta T - \kappa_T \Delta p;$$

$$\kappa_T = \frac{\alpha \Delta T - \ln \frac{V - \Delta V}{V}}{\Delta p}; \kappa_T = 4,26 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}.$$

*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.

Fie o reacție chimică: Reactanți  $\rightarrow$  Produși ca în fig. 6.4, care se desfășoară la temperatura  $T_0$  și aceeași reacție care se desfășoară la temperatura  $T_1$ .



**Fig. 6.4: 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,  $\Delta H_{\text{react}}$  și  $\Delta H_{\text{prod}}$ . Astfel rezultă:

$$\Delta H_{\text{react}} + \Delta^{\text{r}}H(T) - \Delta H_{\text{prod}} - \Delta^{\text{r}}H(T_0) = 0 \quad (6.27)$$

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

$$\Delta^{\text{r}}H(T_1) = \Delta^{\text{r}}H(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta^{\text{r}}C_p(T) dT \quad (6.28)$$

care este forma integrală a legii lui Kirchhoff.

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

$$\gamma = C_{p,m}/C_{v,m} = C_p/C_v \quad (6.29)$$

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

$$pV^{\gamma} = \text{const.} \quad (6.30)$$

## 6.7. Transformări adiabatice

În cazul unei dilatări adiabatice a unui gaz ideal,  $Q=0$ ,  $\pi_T = 0$ :

$$W=\Delta U; dW = -pdV; dU = C_v dT \Rightarrow C_v dT + pdV = 0 \quad (6.31)$$

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 (6.31) și împărțind cu temperatura obținem:

$$C_v \cdot \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V} = 0 \quad (6.32)$$

Integrând,

$$C_v \cdot \int \frac{dT}{T} + nR \cdot \int \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow C_v \cdot \ln(T) + nR \cdot \ln(V) = C \quad (6.33)$$

Pentru două valori diferite ale volumului  $V$  și temperaturii  $T$ , ecuația (6.33) devine:

$$C_V \cdot \ln(T_1) + nR \cdot \ln(V_1) = C = C_V \cdot \ln(T_2) + nR \cdot \ln(V_2) \quad (6.34)$$

$$C_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0 \Rightarrow \frac{C_V}{nR} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0 \quad (6.35)$$

care poate fi exprimată prin restrângerea termenilor:

$$\ln\left[\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_V}{nR}} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)\right] = 0 \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_V}{nR}} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 1 \quad (6.36)$$

Folosind din nou  $pV = nRT$ , rezultă:

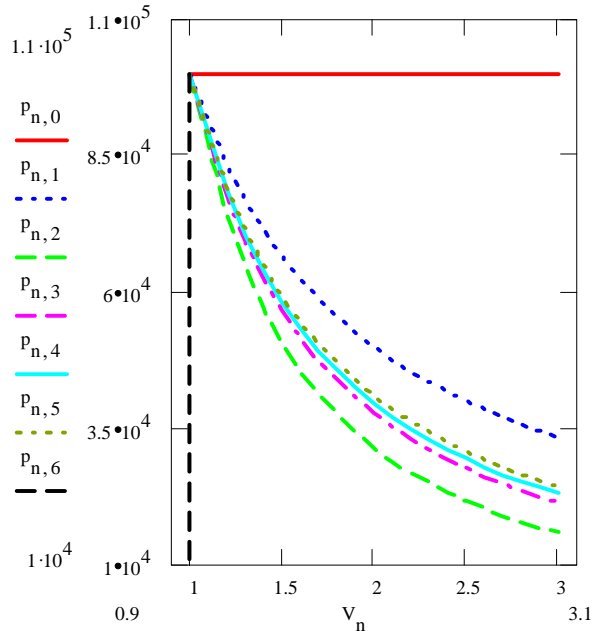
$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_V}{nR}} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 1 \Leftrightarrow \left(\frac{p_2}{p_1}\right) \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{C_p}{C_V}} = 1 \Leftrightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{nR}{C_p}} \cdot \left(\frac{p_2}{p_1}\right) = 1 \quad (6.37)$$

În mod uzual se folosește notația:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i} \quad (6.38)$$

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

În fig. 6.5 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  $p_7$  ( $V=\text{const.}$ ).



**Fig. 6.5: 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  $V=\text{ct.}(6)$**

## 6.8. 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 (fig.

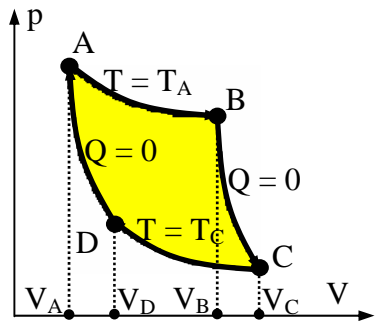


Fig. 6.6: Ciclul Carnot

6.6). 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.<sup>3</sup>

Să considerăm un gaz ideal care ar evolua după un ciclu Carnot. De remarcat este că aceleași rezultate se obțin pentru o substanță oarecare.

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

$$(a) \Delta U_{AB} = 0; Q_{AB} = -W_{AB}; W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV = -nRT_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (6.39)$$

$$(b) Q_{BC} = 0; W_{BC} = - \int_{V_B}^{V_C} p \cdot dV = \Delta U_{BC}; \Delta U_{BC} = C_V(T_C - T_B) \quad (6.40)$$

$$(c) \Delta U_{CD} = 0; Q_{CD} = -W_{CD}; W_{CD} = - \int_{V_C}^{V_D} p \cdot dV = -nRT_C \cdot \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (6.41)$$

$$(d) Q_{DA} = 0; W_{DA} = - \int_{V_D}^{V_A} p \cdot dV = \Delta U_{DA}; \Delta U_{DA} = C_V(T_B - T_C) \quad (6.42)$$

Se definește randamentul unei mașini termice prin:

$$\eta = \frac{L_{\text{efectuat}}}{q_{\text{absorbita}}} \quad (6.43)$$

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

$$\eta = \frac{|W_{AB}| + |W_{CD}|}{Q_{AB}} = \frac{-W_{AB} + W_{CD}}{Q_{AB}} = \frac{Q_{AB} - Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} \quad (6.44)$$

Din relațiile (6.39) și (6.41) rezultă:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_C \cdot \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_C}{T_A} \quad (6.45)$$

În expresia randamentului ciclului Carnot (6.45) se poate observa că dacă temperatura sursei reci ar fi 0K ( $T_C = 0\text{K}$ ) 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  $T_C = T_A \Rightarrow \eta_{\text{Carnot}} = 0$ ).

## Referințe

- 
- <sup>1</sup> Das M. N., *Adiabatic irreversible compression of an ideal gas*, J. Chem. Ed., 63, 1986, p. 27.
- <sup>2</sup> Chang O. K., *Calculation of the reversibility factor for an irreversible adiabatic process of an ideal gas*, J. Chem. Ed., 62, 1985, p. 108.
- <sup>3</sup> Meyer Edwin F., *The Carnot cycle revisited*, J. Chem. Ed., 65, 1988, p. 873.

## 7. PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII ȘI CONSECINȚELE SALE

### 7.1. 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 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 (fig. 7.1).

Într-un sistem izolat sensul unui proces nu poate fi determinat de energia sa totală. Principiul I stabilește

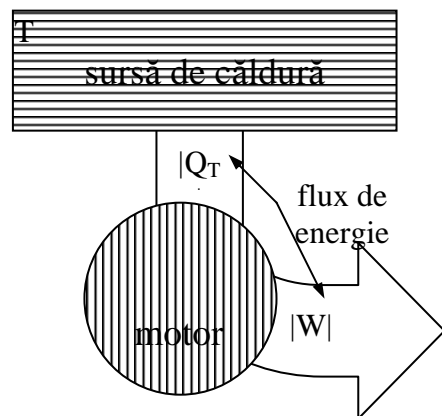


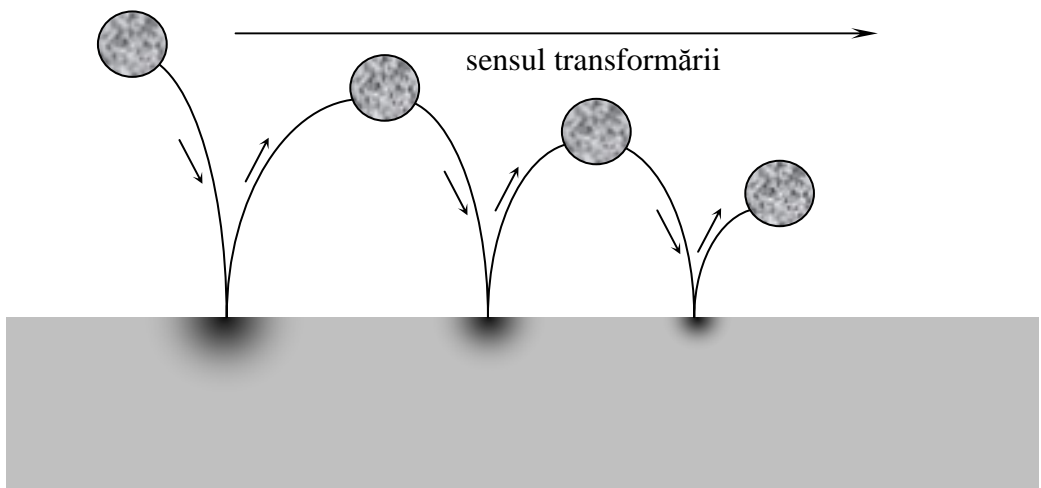
Fig 7.1: *Perpetuum mobile de speța a II-a*

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.*<sup>1</sup>

O minge lovită de podea nu se ridică la același nivel; există pierderi neelastice în minge și în podea; energia cinetică a mingii se transformă parțial în mișcare termică (fig. 7.2).



**Fig 7.2: Transformarea spontană a energiei unei mișcări ordonate în energie a unei mișcări dezordonate**

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

## 7.2. 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:

$$\Delta U = Q + W \quad (7.1)$$

Principiul al II-lea folosește entropia  $S$  pentru a identifica procesele spontane dintre procesele posibile ale unui sistem<sup>2</sup>:

$$\Delta S > 0 \quad (7.2)$$

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  $\Delta S_{\text{tot}}$  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 în 1866 a propus ca formulă de calcul a entropiei ca grad de dezordine:

$$S = k \cdot \ln W \quad (7.3)$$

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 (3) rezultă și unitatea de măsură a entropiei  $\langle S \rangle_{SI} = JK^{-1}$ .

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 dipol-momentului 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:

$$dS_{tot} = dS + dS' \quad (7.4)$$

unde: -  $dS$  este variația de entropie în sistemul observat;

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

$$dS' \sim dQ' \text{ (căldura transferată de sistem către mediu)} \quad (7.5)$$

$$dS' \sim 1/T' \text{ (temperatura mediului)} \quad (7.6)$$

așa încât:  $dS' = \frac{dq'}{T'}$ , iar pentru o transformare finită ( $T' = \text{const.}$ ):

$$\Delta S' = \frac{\Delta q'}{T'} \quad (7.7)$$

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

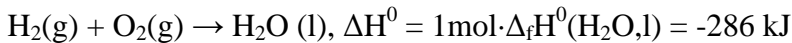
$$\Delta S' = -\frac{\Delta H}{T} \quad (7.8)$$

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.7.1. Calcularea variației de entropie în mediu. Să se calculeze variația de entropie la formarea a 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  (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.7.2. 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 și considerăm un experiment în care întregul ansamblu (mediu + sistem) izolat urmează un proces reversibil deci  $dS = 0$  ( $\Delta S = 0$ ).

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

$$-dS + \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (7.9)$$

din care rezultă:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (7.10)$$

Pentru o transformare finită:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (7.11)$$

Ex.7.3. 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  $S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ .

### 7.3. 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:

$$\left| \frac{q_1}{q_2} \right| = \frac{T_1}{T_2}; \eta_{\text{Carnot}}(T_1, T_2) = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (7.12)$$

Cu ajutorul lui (12) Kelvin a definit scara termodinamică de temperatură.<sup>3</sup> Astfel, temperatura de 0 K se definește astfel:

$$0 \text{ K este temperatura } T_1 \text{ la care } \eta_{\text{Carnot}}(T_1, T_2) = 1 \text{ (100\%)} \quad (7.13)$$

Într-adevăr,  $T_1 = 0 \text{ K}$  este temperatura care face ca termenul  $T_1/T_2$  să se anuleze și  $\eta_{\text{Carnot}} = 1$ . În acest caz, lucrul efectuat este egal cu căldura absorbită:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 \Leftrightarrow L_{\text{efectuat}} = Q_{\text{absorbită}} \quad (7.14)$$

Scara termodinamică de temperatură se completează cu un al doilea punct fix, acesta fiind punctul triplu al apei. Acestui punct i se asociază valoarea:

$$T_3(\text{H}_2\text{O}) = 273,15 \text{ K} \quad (7.15)$$

asociere care face ca un grad Kelvin să fie aproape exact egal cu un grad Celsius<sup>4</sup>:

$$1 \text{ K} \cong 1 \text{ }^\circ\text{C} \quad (7.16)$$

#### 7.4. Măsurarea entropiei

Relația (7.11) ne permite să exprimăm entropia la o temperatură  $T$  în funcție de entropia la  $T = 0$ :

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (7.17)$$

Considerând o substanță ce evoluează la presiune constantă ca în fig. 7.3, expresia (7.17) devine:

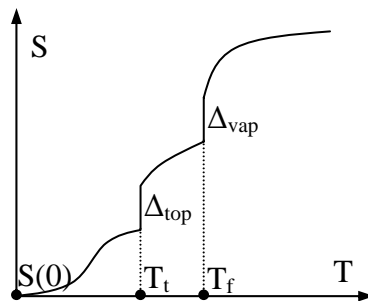
$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_t} \frac{C_p^{(s)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{top}}H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} \frac{C_p^{(l)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p^{(g)}(T)}{T} dT \quad (7.18)$$

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 (pe calculator). După cum s-a văzut și cu ajutorul ecuației (7.3), mărimea  $S(0)$  este în general diferită de zero și măsoară gradul de dezordine al substanței la 0 K.

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

$$(\text{Debye}) T \rightarrow 0 \text{ K} \Rightarrow C_p^{(s)}(T) \rightarrow aT^3 \quad (7.19)$$

și aceasta face posibilă evaluarea integralei  $\int_0^T$  din (7.18).



**Fig 7.3: Forma dependenței de temperatură a entropiei unei substanțe**

Ex.7.4. 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 (7.19); introducând în (7.18) 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.7.5. 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:

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

## 7.5. Potențiale termodinamice

Entropia  $S$  poate furniza informații privind evoluția și echilibrul proceselor numai în condiții de izolare a sistemului.

Majoritatea proceselor fizico-chimice au loc însă la presiune sau volum constant și temperatură constantă pentru care sunt necesare funcțiile termodinamice numite potențiale termodinamice  $Y_{X, Z}$ . Acestea îndeplinesc neapărat două condiții:

1. Variația lor e negativă în procese spontane și e nulă la echilibru:

$$\Delta Y_{X,Z} \leq 0;$$

2. Variația potențialelor termodinamice în procese reversibile este egală cu lucrul util maxim pe care-l poate furniza sistemul:  $-\Delta Y_{X,Z}^{\text{rev}} = -W_{\text{max}}$ .

## 7.6. Energiile Helmholtz și Gibbs

Am văzut că pentru un sistem în contact termic și mecanic cu mediul său,  $dS_{\text{tot}} = dS + dS'$ . 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:

$$dS \geq -dS' \quad (7.20)$$

Folosind relația (7.10), rezultă  $dS' = -dQ/T$ , așa încât:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (7.21)$$

cu egalitate în cazul proceselor reversibile (7.10). Această expresie se numește *inegalitatea lui Clausius*.<sup>5</sup>

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

$$T \cdot dS_V \geq dU \quad (7.22)$$

Relația (22) 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 ( $dS_V = 0$ ):

$$dS_{U,V} \geq 0, dU_{S,V} \leq 0 \quad (7.23)$$

De remarcat că egalitatea din relația (7.23) exprimă esența principiului II (sistem izolat,  $dU_V = 0$ ).

Inegalitatea din (7.23) 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:

$$T \cdot dS_p \geq dH_p \quad (7.24)$$

Relația (7.24) 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 ( $dS_p = 0$ ):

$$dS_{H,p} \geq 0, dH_{S,p} \leq 0 \quad (7.25)$$

De remarcat că prima relație din (7.25) 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 (7.25) 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:

$$(Helmholtz) \quad A = U - TS \quad (7.26)$$

și

$$(Gibbs) \quad G = H - TS \quad (7.27)$$

În mod uzual  $A$  se numește *energie liberă Helmholtz* iar  $G$  se numește *entalpie liberă* sau *potențial Gibbs*, ambele fiind funcții de stare.<sup>6</sup>

La temperatură constantă:

$$dA_T = dU_T - T \cdot dS_T \quad (7.28)$$

$$dG_T = dH_T - T \cdot dS_T \quad (7.29)$$

sau, pentru variații finite:

$$\Delta A_T = \Delta U_T - T \cdot \Delta S_T \quad (7.30)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T \quad (7.31)$$

Se obțin astfel alte două *criterii de desfășurare a proceselor spontane*<sup>7</sup>:

$$dA_{T,V} \leq 0, dG_{T,p} \leq 0 \quad (7.32)$$

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*.

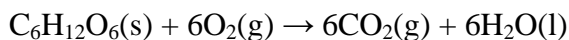
Semnificația energiei libere Helmholtz A (din germanul *arbeit*) e dată de variația acesteia care e egală cu lucrul maxim pe care îl poate efectua un sistem (și A se mai numește și *funcția de lucru maxim*):

$$w_{\max} = \Delta A \quad (7.33)$$

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

Ex.7.6. 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 (7.30),  $\Delta A_{298} = \Delta U_{298} - 298 \cdot \Delta S_{298} = -2862 \text{ kJ}$ . 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.7.7. 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:  $[|Q| = 890 \text{ kJ}; |W|_{\text{max}} = 845 \text{ kJ}]$ .

Ex.7.8. Calcularea energiei Gibbs care însoțește o reacție. Să se calculeze variația de energie Gibbs când 1 mol  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  formează 2 moli de  $\text{NO}_2(\text{g})$ , în condiții standard ( $\Delta_r H_{298} = 57,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Variația de entropie care însoțește reacția este  $\Delta S_{298} = 4,8 \text{ JK}^{-1}$ .

*Rezolvare:* folosim ecuația (7.31),  $\Delta G = 57,2 \text{ kJ} - 298 \cdot 4,8 \text{ kJ} = 55,8 \text{ kJ}$ .

Obs. Reacția nu este spontană la  $25^\circ\text{C}$ ; 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  $25^\circ\text{C}$ .

Ex.7.9. Știind că formarea a 1 mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  este însoțită de o variație de entropie de  $-272 \text{ JK}^{-1}$ , să se arate că oxidarea fierului la  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  la 298 K este spontană ( $\Delta_f H_{298} = -660 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). 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 (5.23) și (5.32):

$$dH = dU + d(pV) = dQ + dw + d(pV) \quad (7.34)$$

Pentru o transformare reversibilă,  $dW = dW_{\text{rev}}$  și  $dQ = dQ_{\text{rev}} = TdS$  și:

$$dG = TdS + dW_{\text{rev}} + d(pV) - TdS - SdT = dW_{\text{rev}} + d(pV) \quad (7.35)$$

Lucrul  $dW_{\text{rev}}$  poate consta dintr-un lucru de dilatare  $dW_{e,\text{rev}} = -pdV$  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:

$$dG = dW_{n,rev} + Vdp - SdT \quad (7.36)$$

Pentru o transformare la presiune și temperatură constante:

$$dG_{T,p} = dW_{n,rev} \quad (7.37)$$

Procesul fiind reversibil, lucrul e maxim  $dW_{n,rev} = dW_{n,max}$  și pentru variații finite:

$$\Delta G_{T,p} = W_{n,max} \quad (7.38)$$

Prin urmare, *lucrul maxim de neexpansiune*  $W_{n,max}$  care se poate obține într-un proces la temperatură și presiune constante este dat de valoarea lui  $\Delta G$  pentru proces. Acest fapt are numeroase aplicații în evaluarea lucrului electric ce se poate produce în celule electrochimice.

Ex.7.10. 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<sup>-1</sup>. Entalpia de combustie este -2808 kJmol<sup>-1</sup>.

*Rezolvare:*  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2864$  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.7.11. Să se repete calculul pentru combustia a 1 mol de CH<sub>4</sub>(g) la 298 K folosind valorile:  $\Delta S_{298} = -140$  JK<sup>-1</sup> și  $\Delta_c H_{298}(\text{CH}_4) = -890$  kJmol<sup>-1</sup>. R: [ $|W|_{max} = 849$  kJ].

La presiune și temperatură standard, pentru o reacție chimică, ecuația (7.31) devine:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \quad (7.39)$$

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):

$$\Delta_r G^0 = \sum_{j \in J} \beta_j \Delta_f G^0(P_j) - \sum_{i \in I} \alpha_i \Delta_f G^0(R_i), \text{ pentru } \sum_i \alpha_i R_i \rightarrow \sum_j \beta_j P_j \quad (7.40)$$

## Referințe

- 
- <sup>1</sup> Ochs Raymond S., *Thermodynamics and Spontaneity*, J. Chem. Ed., 73, 1996, p. 952.
- <sup>2</sup> Baron Maximo, *With Clausius from energy to entropy*, J. Chem. Ed., 66, 1989, p. 1001.
- <sup>3</sup> Hong-Yi Lee, *A New Approach to Entropy and the Thermodynamic Temperature Scale*, J. Chem. Ed., 71, 1994, p. 853.
- <sup>4</sup> Marchidan D. I., Ciopec M., *Temperatura. Scări, metode și mijloace de măsură*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
- <sup>5</sup> Howard Irmgard K., *S is for Entropy. U is for Energy. What Was Clausius Thinking?*, J. Chem. Ed., 78, 2001, p. 505.
- <sup>6</sup> Vamvakis Steven N., Schmuckler Joseph S., *Teaching about "why do chemical reactions occur": Gibbs free energy (HSF)*, J. Chem. Ed., 54, 1977, p. 757.
- <sup>7</sup> Greaves Ronald J., Schlecht Kenneth D., *Gibbs free energy: The criteria for spontaneity (TD)*, J. Chem. Ed., 69, 1992, p. 417.

## 8. O PRIVIRE MATEMATICĂ ASUPRA PRINCIPIULUI II AL TERMODINAMICII

### 8.1. Entropia ca funcție de stare

Din formula sa de definiție  $dS = dQ_{\text{rev}}/T$  nu rezultă că entropia  $S$  este o funcție de stare. Pentru a demonstra acest fapt, trebuie să demonstrăm că (fig. 8.1):

$$\oint_{[\gamma]} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (8.1)$$

Fie un ciclu Carnot (fig. 8.2). Căldura cedată ( $Q_c$ ) și absorbită ( $Q_a$ ) se exprimă prin:

$$Q_c = nRT_C \cdot \ln \frac{V_D}{V_C}; \quad Q_a = nRT_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (8.2)$$

Variația de entropie pe traseul [ABCD] este:

$$\begin{aligned} \oint_{[ABCD]} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} &= \int_{[AB]} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} + \int_{[BC]} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} + \\ &+ \int_{[CD]} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} + \int_{[DA]} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T_A} \int_{[AB]} dQ_{\text{rev}} + \int_{[BC]} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \\ &+ \frac{1}{T_C} \int_{[CD]} dQ_{\text{rev}} + \int_{[DA]} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{|Q_a|}{T_A} - \frac{|Q_c|}{T_C} \end{aligned} \quad (8.3)$$

În calculul randamentului unei mașini Carnot s-a văzut că  $|Q_a|/|Q_c| = T_A/T_C$  așa încât:

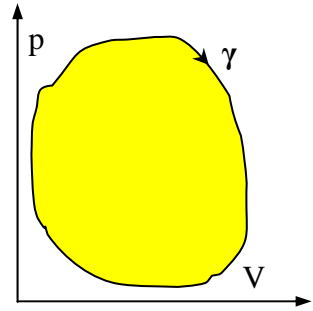


Fig. 8.1: Proces reversibil

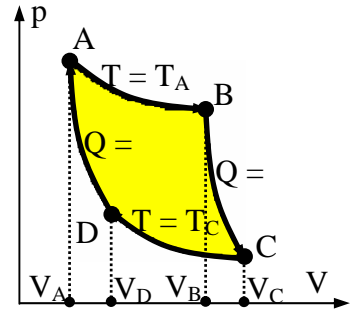


Fig. 8.2: Ciclu Carnot

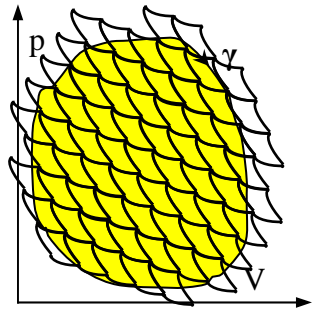


Fig. 8.3: Descompunerea unui proces reversibil prin cicluri Carnot

$$\oint_{[ABCD A]} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{|Q_a|}{T_A} - \frac{|Q_c|}{T_C} = 0 \quad (8.4)$$

Fie acum cazul general al unui proces reversibil. Cum se poate observa din fig. 8.3, acesta poate fi descompus într-o serie de cicluri Carnot<sup>1</sup>, astfel:

$$\oint_{[\gamma]} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \sum_{\gamma_i} \oint_{[\gamma_i]} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \sum_{\gamma_i} 0 = 0 \quad (8.5)$$

## 8.2. Variația entropiei cu temperatura

Pentru un proces ce urmează calea [AB], ecuația ce exprimă variația entropiei este:

$$\Delta S_{AB} = \int_{[AB]} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (8.6)$$

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 (8.6) se poate exprima și astfel:

$$S(T_B) = S(T_A) + \int_{[AB]} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (8.7)$$

Relația (8.7) 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:

$$S_p(T_B) = S_p(T_A) + \int_{[AB]} \frac{C_p dT}{T} = S_p(T_A) + \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_p dT}{T} \quad (8.8)$$

iar pentru procese la volum constant  $dQ_{\text{rev}} = C_v dT$  și:

$$S_v(T_B) = S_v(T_A) + \int_{[AB]} \frac{C_v dT}{T} = S_v(T_A) + \int_{[AB]} \frac{C_v dT}{T} \quad (8.9)$$

Pentru  $C_p$  și  $C_v$  independente de temperatură:

$$S_p(T_B) = S_p(T_A) + C_p \cdot \ln \frac{T_B}{T_A}; S_v(T_B) = S_v(T_A) + C_v \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (8.10)$$

Ex.8.1. 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 cm<sup>3</sup> se dilată la 1000 cm<sup>3</sup> 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<sub>1</sub> = 298 K, T<sub>2</sub> = 373 K, V<sub>1</sub> = 500 cm<sup>3</sup>, V<sub>2</sub> = 1000 cm<sup>3</sup> și p<sub>1</sub> = 1 atm. Se poate alege o transformare izotermă [p<sub>1</sub>, V<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>] → [p, V<sub>2</sub>, T<sub>1</sub>] urmată de o încălzire izocoră [p, V<sub>2</sub>, T<sub>1</sub>] → [p<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>]. Presupunând că argonul se comportă ca un gaz ideal, pentru primul proces variația de entropie este ΔS<sub>T</sub> = nR·ln(V<sub>2</sub>/V<sub>1</sub>) iar pentru al doilea ΔS<sub>V</sub> = nR·ln(T<sub>2</sub>/T<sub>1</sub>).

Variația totală de entropie este ΔS = ΔS<sub>T</sub> + ΔS<sub>V</sub> = nRln(V<sub>2</sub>T<sub>2</sub>/V<sub>1</sub>T<sub>1</sub>)=0,175 JK<sup>-1</sup>.

Ex.8.2. Să se calculeze variația de entropie când aceeași probă inițială se comprimă la 50 cm<sup>3</sup> și se răcește la -25 °C. R: [ΔS = -0,44 JK<sup>-1</sup>].

### 8.3. Relația generală dintre C<sub>p</sub> și C<sub>v</sub>

Se exprimă diferența C<sub>p</sub> - C<sub>v</sub> pe baza formulei de definiție a capacității calorice la presiune constantă (C<sub>p</sub>):

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - C_v \quad (8.11)$$

Se poate exprima entalpia, H = U + pV și înlocuind în (8.11) se obține:

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial (pV)}{\partial T} \right)_p - C_v \quad (8.12)$$

Ținând seama că d(pV)<sub>p</sub> = pdV:

$$C_p - C_v = \alpha \pi_T V + C_v + \left( \frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p - C_v = \alpha \pi_T V + p \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (8.13)$$

Se folosește relația (8.13):

$$C_p - C_v = \alpha \pi_T V + p \cdot V \cdot \alpha = \alpha(p + \pi_T)V \quad (8.14)$$

Se combină principiul I cu al II-lea, pentru a se obține pentru o transformare reversibilă următoarea relație:

$$\begin{aligned} dU &= dQ_{\text{rev}} + dW_{\text{rev}}; dW_{\text{rev}} = -pdV; dQ_{\text{rev}} = TdS \Rightarrow \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned} \quad (8.15)$$

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 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:

$$U = U(S, V) \quad (8.16)$$

și se obține:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (8.17)$$

Prin simpla identificare de coeficienți în ecuațiile diferențiale (8.15) și (8.17) rezultă că la compoziție constantă ( $n = \text{const.}$ ) avem:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (8.18)$$

Deoarece  $U$  este funcție de stare, putem folosi relația (8.13) aplicată la (8.15) și obținem:

$$(Maxwell) \quad \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (8.19)$$

Analog se pot obține și următoarele relații *Maxwell*:

$$(Maxwell) \quad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p; \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T; \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (8.20)$$

Se calculează  $\pi_T$ , împărțind ecuația(8.17) la  $dV$ :

$$\pi_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (8.21)$$

Utilizând (8.20b) și (8.21) rezultă:

$$\pi_T = T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \Rightarrow p + \pi_T = T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (8.22)$$

Ecuația (8.22) este o *ecuație termodinamică de stare* (exprimă pe  $\pi_T$  în funcție de  $p$  și  $T$ ); *se aplică la orice substanță și în orice fază*.

Substituind (8.22) în (8.14) și apoi din (8.20a) rezultă *expresia termodinamică*:

$$C_p - C_v = \alpha(p + \pi_T)V = \alpha VT \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T} \quad (8.23)$$

Expresia (8.23) este universal valabilă pentru orice substanță. Rămâne să verificăm că ea se aplică și la gazul ideal,

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T} = \alpha^2 \cdot VT \cdot \frac{1}{\kappa_T} = \left( \frac{1}{T} \right)^2 \cdot VT \cdot p = \frac{pV}{T} = nR \quad (8.24)$$

și s-a regăsit relația Robert-Meyer<sup>2</sup>.

Ex.8.3. Evaluarea diferenței dintre  $C_p$  și  $C_v$ .

Să se calculeze diferența dintre  $C_{p,m}$  și  $C_{v,m}$  pentru tetraclorometan ( $\text{CCl}_4$ ) la  $25^\circ\text{C}$  pentru care  $C_{p,m} = 132 \text{ JKmol}^{-1}$ . La această temperatură densitatea sa  $\rho$  este de  $1,59 \text{ gcm}^{-3}$ , coeficientul de dilatare  $\alpha$  este  $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  iar cel de compresibilitate izotermă  $\kappa_T$  este  $9,05 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ .

*Rezolvare:* se exprimă volumul molar  $V_m$  prin  $V_m = M/\rho$ .

Se calculează  $\alpha^2 T M / \rho \kappa_T = 49,6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Din valoarea  $C_{p,m}$  se poate observa că diferența  $C_{p,m} - C_{v,m}$  reprezintă 38% din  $C_{p,m}$ .

Ex.8.4. Să se calculeze  $C_{p,m} - C_{v,m}$  pentru  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\rho = 0,88 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\alpha = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $\kappa_T = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ . R:  $[45 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ .

#### 8.4. 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 (7.3), 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 (7.18) sau (7.19):

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p^{(F)}(\tau)}{\tau} d\tau; \quad C_p^{(F)}(\tau) \xrightarrow{\tau \rightarrow 0} a \cdot \tau^3; \quad S(T) \rightarrow S(0) + \frac{aT^3}{3} \quad (8.25)$$

Acest fapt se poate exprima prin *teorema calorică a lui Nernst*:

$$(Nernst) \quad \Delta S \rightarrow 0 \text{ când } T \rightarrow 0 \quad (8.26)$$

adică variația de entropie care însoțește orice transformare fizică sau chimică tinde la 0 când entropia tinde la 0.

Formula Boltzmann (7.3) și teorema Nernst (8.26) pun bazele pentru *formularea principiului III*<sup>3</sup>: *Dacă entropia  $S$  a fiecărui element în starea sa*

cea mai stabilă la  $T = 0$  se ia 0, atunci orice substanță are  $S \geq 0$  și  $S = 0$  pentru substanțele perfect cristaline (inclusiv compușii).

Valoarea  $S = 0$  este aleasă convențional.

### 8.5. Potențial chimic

Potențialul chimic  $\mu$  al unei substanțe oarecare se definește ca fiind:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} \quad (8.28)$$

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

$$\mu = \left( \frac{\partial (nG_m)}{\partial n} \right)_{p,T} = G_m \quad (8.29)$$

adică pentru substanțele pure potențialul chimic este același cu energia molară Gibbs  $G_m$ .

Ex.8.5. 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.8.6. 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),  $\Delta G_m = \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, l) = 8.56 \text{ kJmol}^{-1} = \mu_g^0(\text{H}_2\text{O}) - \mu_l^0(\text{H}_2\text{O})$ .

Obs.: 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  $G$  (7.27) și  $H$  (7.28) și ținând seama de (8.15) obținem<sup>4</sup>:

$$dG = dH - TdS - SdT; \quad (8.30a)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp; \quad (8.30b)$$

$$dU = TdS - pdV \quad (8.30c)$$

unde (8.30c) este adevărată în absența lucrului de neexpansiune  $W_{n,rev}$ . În aceeași ipoteză, urmează:

$$dG = Vdp - SdT \quad (8.31)$$

Dacă considerăm  $G = G(p,T)$  atunci ( $G$  funcție de stare):

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT; \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V; \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (8.32)$$

Fie un sistem deschis (poate varia compoziția) în care avem un amestec binar (1,2). Expresia lui  $dG$  este dată de:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_1,n_2} \cdot dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_1,n_2} \cdot dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} \cdot dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} \cdot dn_2 \quad (8.33)$$

Ținând seama de (8.32b) și (8.32c), precum și de (8.28), pentru  $n_1$  și  $n_2$ , avem:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (8.34)$$

La cazul general, cu  $J$  componente, ecuația (8.34) devine:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (8.35)$$

Aceasta este *ecuația fundamentală a termodinamicii chimice*.<sup>5</sup>

La presiune și temperatură constante:

$$dG_{p,T} = \sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (8.36)$$

Dacă se pleacă de la relațiile (8.30) și ecuația (8.35) se mai obține:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (8.37)$$

care reprezintă generalizarea ecuației fundamentale a termodinamicii (8.15) precum și:

$$dH=TdS+Vdp+\sum_{j \in J} \mu_j dn_j; dA=-pdV -SdT+\sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (8.38)$$

Relațiile (8.35), (8.37) și (8.38) exprimă dependența funcțiilor de stare U, H, A și G de compoziție.

Potențialul chimic:  $\mu_j = f(T, p, n_j)$ , unde  $n_j$  este compoziția.

Condiția de echilibru a potențialului chimic:  $\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta$ ;  $\Delta\mu_j = 0$

Un sistem multifazic este în echilibru când potențialul chimic al fiecărui component are aceeași valoare în toate fazele dacă singurul proces este de transfer de substanță, rezultă că apare analogia potențialului chimic cu potențialul electric, potențialul gravitațional. Astfel se justifică denumirea dată entalpiei molare parțiale.

## Referințe

---

<sup>1</sup> Liley Peter E., *Can a Carnot cycle ever be totally reversible? (LTE)*, J. Chem. Ed., 70, 1993, p. 868.

<sup>2</sup> Oesper R. E., *Robert Mayer (1814-78)*, J. Chem. Ed., 19, 1942, p. 134.

<sup>3</sup> Dannhauser Walter, *Phase equilibrium, chemical equilibrium, and a test of the third law: Experiments for physical chemistry*, J. Chem. Ed., 57, 1980, p. 681.

<sup>4</sup> Araujo Roger J., *Potential Functions in Chemical Thermodynamics*, J. Chem. Ed., 75, 1998, p. 1490.

<sup>5</sup> Robinson P. J., *Chemical potentials and the Gibbs-Duhem equation*, J. Chem. Ed., 47, 1970, p. 160.

## 9. ECHILIBRUL CHIMIC

Fenomenul elementar al echilibrului chimic este destul de simplu și se bazează pe caracterul reversibil al unor reacții în anumite condiții de presiune, temperatură și concentrație. Să considerăm o serie A, B, C, ..., de reactanți, a căror punere în contact conduce la apariția seriei L, M, N, ... de produși de reacție. Pe măsură ce concentrația celor din urmă crește, concentrația celor dintâi se micșorează, evoluția reacției ducând, în sfârșit, fie la consumarea totală a reactanților, fie la un amestec staționar, conținând atât reactanții cât și produșii de reacție; în primul caz reacția este completă (totală) (de ex. reacția de neutralizare, reacția de formare a unor compuși greu solubili), iar în al doilea caz, reacția este incompletă (reversibilă) (de ex. reacțiile de esterificare, reacția de sinteză a amoniacului).

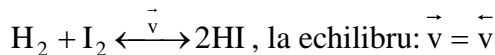
Echilibrul este:

- dinamic;
- mobil – poate fi deplasat într-o parte sau alta modificând factorii exteriori;
- reversibil – poate fi atins din ambele sensuri;
- starea cea mai stabilă având în condițiile date de energie minimă și stabilitate maximă.

### 9.1. Legea acțiunii maselor (Gulberg-Waage 1863)

Gulberg și Waage au fost cei dintâi care au remarcat natura dinamică, și nu statică, a echilibrului chimic, caracterizată nu prin încetarea reacțiilor directe și inverse ci prin egalizarea vitezelor de reacție în cele două sensuri. Astfel s-a descoperit legea care guvernează echilibrul chimic, așa numita *legea acțiunii maselor*. Conform legii acțiunii maselor vitezele cu care se desfășoară reacția directă și cea opusă sunt proporționale cu produsele concentrațiilor reactanților și respectiv a produșilor de reacție; raportul dintre cele două produse ale

concentrațiilor este constant și definește așa numita *constantă de echilibru*  $K$  a reacției. Prin convenție, factorii care exprimă concentrațiile reactanților se așează la numitorul fracției. Astfel vom avea:

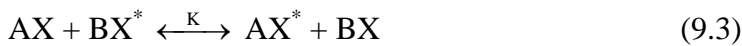


$$\vec{k}[\text{H}_2][\text{I}_2] = \overleftarrow{k}[\text{HI}]^2 \quad (9.1)$$

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \quad (9.2)$$

Ecuția (9.2) este expresia matematică a legii acțiunii maselor.

Un alt exemplu îl constituie reacțiile de schimb izotopic care reprezintă substituția reversibilă de atomi ai aceluiași element între două molecule izotopice diferite. Schematic, această ecuație se poate scrie în modul următor:



unde  $X$  și  $X^*$  sunt doi izotopi ai aceluiași element.

Majoritatea reacțiilor de schimb izotopic sunt spontane, analoge schimbului de atomi sau molecule într-o fază lichidă și vaporii săi. În alte cazuri se utilizează catalizatori pentru ca aceste reacții să aibă loc cu o viteză rezonabilă. Constantele de echilibru ale schimburilor izotopice la care participă izotopii elementelor ușoare H, B, C, N, O sunt diferite de valoarea 1. Aceasta înseamnă că în urma stabilirii echilibrului de schimb izotopic nu mai există o repartizare statistică la fel de probabilă a izotopilor unui element între moleculele participante la schimb, izotopul cu masa mai mare se concentrează în moleculele unui reactant iar izotopul cu masa mai mică în moleculele celuilalt reactant.

Această separare izotopică se datorează efectului izotopic termodinamic și este caracterizată de factorul elementar de separare  $\alpha$  care arată de câte ori

raportul concentrațiilor de echilibru într-unul din reactanți este mai mare decât raportul corespunzător în celălalt reactant.

Se știe că metodele de separare izotopică rezervate amestecurilor izotopice se bazează pe existența unui proces elementar de separare datorat diferențelor dintre masele compușilor izotopici și caracterizat numeric prin factorul elementar de separare  $\alpha$ , sau prin coeficientul de îmbogățire  $\varepsilon = \alpha - 1$ .

În cazul reacțiilor de schimb izotopic, factorii elementari de separare au valori puțin diferite de unitate, pentru majoritatea elementelor ușoare cu excepția hidrogenului, prin urmare în procesul elementar de separare se obține o separare insuficientă a celor doi izotopi, ceea ce face necesară multiplicarea lui  $\alpha$ . Această multiplicare se realizează cu ajutorul coloanelor de separare cu umplutură sau cu talere în care circulă în contracurent sau echicurent substanțele care schimbă izotopi de obicei una în fază lichidă și cealaltă în fază gazoasă.

În coloana de separare, datorită unui transport transversal de izotopi între cele două faze apare o separare izotopică la capetele ei, separare ce depinde de debitele circulante, înălțimea coloanei și de  $\alpha$ .

Constanta de echilibru  $K_e$  pentru relația de schimb izotopic (4.1) se poate scrie:

$$K = \frac{[AX][BX^*]}{[AX^*][BX]} = \frac{Z_{AX}}{Z_{AX^*}} : \frac{Z_{BX}}{Z_{BX^*}} = K_{\text{stat}} K_{\text{cuant}} \quad (9.4)$$

în care  $Z$  este funcția de partiție pentru molecula biatomică.

În expresia (4.2) factorul  $K_{\text{stat}}$ , care conține numerele de simetrie ale moleculelor biatomice ce participă la schimb, nu introduce nici un efect izotopic de separare chiar dacă numerele de simetrie ale moleculelor diferă.

Factorul  $K_{\text{cuant}}$  este măsura efectului elementar de separare, care are ca rezultat diferențele între concentrațiile izotopice ale reactanților la stabilirea echilibrului de schimb izotopic:

$$\alpha = K_{\text{cuant}} \quad (9.5)$$

Deci legătura între constanta de echilibru a reacției de schimb izotopic și factorul elementar de separare este dată de relația:

$$K_e = K_{\text{stat}} \cdot \alpha \quad (9.6)$$

Datorită faptului că între produșii de reacție și substanțele inițiale nu există decât diferențe de concentrație izotopică, toate reacțiile de schimb izotopic au o serie de particularități.

- Astfel exprimând căldura de reacție pentru procesele direct și invers:

$$Q = E_{\text{direct}} - E_{\text{invers}} \quad (9.7)$$

rezultă că în cazul reacțiilor de schimb izotopic:

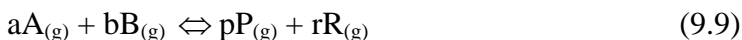
$$E_{\text{direct}} = E_{\text{invers}} \quad (9.8)$$

abaterea de la această regulă fiind posibilă numai pentru reacții cu mecanism complex.

- În orice mecanism de schimb izotopic unele caracteristici cinetice ale procesului direct și invers trebuie să fie identice și anume transferul de masă între cele două faze, ecuațiile cinetice, energiile de activare, constantele de viteză și factorii de frecvență.
- Dependența exponențială de timp a compoziției izotopice a moleculelor care intră în reacția de schimb izotopic.

## 9.2. Echilibrul chimic în sisteme omogene (gaze, lichide)

Gaze perfecte:



Dacă  $T = \text{const.}$  și  $p = \text{const.}$ , rezultă:

$$dG_{T,p} = \sum v_i \mu_i d\lambda \quad (9.10)$$

Pentru un proces finit:

$$\Delta G_{T,p} = \sum v_i \mu_i, \Delta\lambda = 1 \quad (9.11)$$

$$\Delta^r G_{T,p} = \sum v_i \mu_i \quad (9.12)$$

$$\mu_i = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln p_i \quad (9.13)$$

unde  $\mu_i^0$  este constantă pentru temperatură constantă și nu depinde de temperatură

$$\Delta^r G = \sum v_i \mu_{i(T)}^0 + \sum v_i RT \ln p_i \quad (9.14)$$

$$\sum v_i \mu_{i(T)}^0 = (p\mu_p^0 + r\mu_r^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) = (\text{const})_T \equiv \Delta^r G_{T(T)}^0 \quad (9.15)$$

$$RT \sum v_i \ln p_i = RT[(p \ln p_p + r \ln p_r) - (a \ln p_A + b \ln p_B)] = RT \ln \frac{p_p^p \cdot p_r^r}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (9.16)$$

$$\Delta^r G_T = \Delta^r G_T^0 + RT \ln \frac{p_p^p \cdot p_r^r}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (9.17)$$

unde:  $\Delta^r G_T$  reprezintă entalpia liberă de reacție la temperatura T;  $\Delta^r G_T^0$  este o constantă care depinde de temperatură dar nu și de presiune;  $RT \ln \frac{p_p^p \cdot p_r^r}{p_A^a \cdot p_B^b}$  depinde de variația componentelor din amestec.

Ecuția (9.17) reprezintă entalpia liberă de reacție depinde de presiunile parțiale, este o izotermă de reacție, numită izoterma de reacție a lui Van't Hoff.

La echilibru  $\Delta^r G_T = 0$ , de unde rezultă că:

$$\Delta^r G_T^0 = -RT \ln \frac{p_p^p \cdot p_r^r}{p_A^a \cdot p_B^b} = -RT \ln K_p \quad (9.18)$$

Din (9.12):  $\Delta^r G_T^0 = (\text{const})_T$

Pentru  $T = \text{const.}$ , rezultă:

$$K_p = \frac{p_P^p \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (9.19)$$

unde  $K_p$  este constanta de echilibru exprimată prin presiuni parțiale.

$$K_c = \frac{[P]^p \cdot [R]^r}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (9.20)$$

unde  $K_c$  este constanta de echilibru exprimată prin concentrații molare.

$$K_x = \frac{x_P^p \cdot x_R^r}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad (9.21)$$

unde  $K_x$  este constanta de echilibru exprimată prin fracții molare.

*Concluzie:*  $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_x$ , sunt mărimi termodinamice caracteristice reacțiilor chimice care arată că la echilibru,  $p_i$ ,  $x_i$ ,  $c_i$ , nu pot avea valori oarecare, alese la întâmplare sau arbitrar, ci sunt riguros stabiliți termodinamic prin valoarea numerică a constantei de echilibru respective. Orice modificare a unuia sau a altuia dintre variabilele de compoziție:  $p_i$ ,  $x_i$ ,  $c_i$  are drept efect schimbarea automată a celorlalte variabile de compoziție în așa fel încât să se reproducă, să se refacă valoarea numerică a constantei de echilibru, evident la temperatură constantă. Așa se justifică numele de legea acțiunii maselor.  $K$  este caracteristica intensivă a echilibrului chimic.

### 9.3. Relațiile între $K_p$ , $K_c$ și $K_x$

$$p_i = x_i \cdot p = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot p = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT \quad (9.22)$$

Avem  $(p + r) - (a + b) = \Delta v =$  coeficientul stoechiometric al reacției.

$K_n$  seamănă cu  $K_{\text{echilibru}}$  formal = constantă prin număr de moli.  $K_n$  este mărimea care are o expresie analogă constantei de echilibru dar depinde de compoziție și deci nu este o mărime caracteristică echilibrului.

Relația între constantele de echilibru este:

$$K_p = K_x \cdot p^{\Delta v} = K_c \cdot (RT)^{\Delta v} = K_n \left( \frac{p}{\sum n_i} \right)^{\Delta v} = K_n \left( \frac{RT}{V} \right)^{\Delta v} \quad (9.23)$$

Studiul a fost făcut pentru gaze ideale.

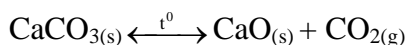
### 9.4. Echilibrul chimic eterogen

Când partenerii de reacție sunt în diferite stări de agregare (două solide, două lichide) sau în aceleași faze, faze separate, sistemul fiind eterogen, echilibrul chimic are particularități specifice fiecărui caz în parte.

Legea acțiunii maselor rămâne valabilă și pentru sistemele eterogene, dar expresia matematică a constantei de echilibru ia forme particulare deoarece substanțele condensate solide sau lichide la o temperatură dată au o presiune de vapori constantă iar fracția molară este egală cu 1.

Ca urmare acestea se includ în valoarea numerică a constantei de echilibru a cărei expresie va conține numai presiunile parțiale ale substanțelor gazoase.

Ex. 9.1. Descompunerea termică a  $\text{CaCO}_3$ :



$$K_p = \frac{P_{CaO} \cdot P_{CO_2}}{P_{CaCO_3}} = p_{CO_2} \quad (9.24)$$

Expresia constantei de echilibru în sisteme eterogene conține numai presiuni parțiale ale componentilor gazoși. Din expresia constantei de echilibru pentru descompunerea carbonatului de calciu, rezultă că la o temperatură dată presiunea de echilibru a  $CO_2 = \text{const.}$  și nu depinde de cantitatea celorlalte două faze solide.  $p_{CO_2}$  este o mărime termodinamică caracteristică descompunerii carbonatului de calciu numită *presiune de descompunere*. Ea variază cu temperatura.

## 9.5. Mărimile caracteristice echilibrului chimic

Mărimile caracteristice echilibrului chimic permit definirea stării de echilibru chimic, a poziției echilibrului chimic între starea inițială a reactanților și cea finală, a produșilor de reacție.

### 9.5.1. Compoziția de echilibru

$$n_i, x_i, p_i, c_i, \% V_i, \% m_i$$

### 9.5.2. Avansarea reacției

$$d\lambda = \frac{dn_i}{\pm \nu_i}; \quad + \text{ pentru produși, } - \text{ pentru reactanți} \quad (9.25)$$

unde  $d\lambda$  este rația diferențială a avansării reacției.

$$\int_{n_i^0}^{n_i} dn_i = \pm \nu_i \int_0^\lambda d\lambda \quad (9.26)$$

Când  $\lambda = 0$ , reacția nu a început,  $n_i^0$  reprezintă numărul de moli inițiali;

Când  $\lambda = \lambda_{\text{echilibru}}$ , rezultă că:

$$n_i = n_i^0 \pm \nu_i \lambda \quad (9.27)$$

Pentru reactanți:

a) dacă amestecul este stoechiometric:  $n_A^0 = \nu_A = a$ ,

$$n_A = n_A^0 - \nu_A \lambda = \nu_A (1 - \lambda)$$

b) dacă amestecul nu este stoechiometric:  $n_A^0 \neq \nu_A$ ,  $n_A = n_A^0 - \nu_A \lambda$

Pentru produși:

$$n_p^0 = 0 \text{ (în mod obișnuit)} \Rightarrow n_p = \nu_p \lambda$$

$$n_p^0 = \nu_p \text{ (în mod obișnuit)} \Rightarrow n_p = \nu_p (1 + \lambda) \text{ (în cazuri rare)}$$

Ex. 9.1:	$N_2$	+	$3H_2$	$\Leftrightarrow$	$2NH_3$	
Inițial: $n_i^0$	1		3		0	I
Echil: $n_i$	$(1 - \lambda)$		$3(1 - \lambda)$		$2\lambda$	
Inițial: $n_i^0$	3		2		0	II
Echil: $n_i$	$(3 - \lambda)$		$(2 - 3\lambda)$		$2\lambda$	
Inițial: $n_i^0$	3		1		0,5	III
Echil: $n_i$	$(3 - \lambda)$		$(1 - 3\lambda)$		$0,5 + 2\lambda$	

### 9.5.3. Conversia de reacție

Conversia de reacție reprezintă fracțiunea consumată dintr-un mol de reactant în cursul reacției. Se notează cu  $\xi(x_i)$  și se referă numai la reactanți.

$$\xi = \frac{\Delta n_A}{n_A^0} = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0} \quad (9.28)$$

$$n_A = n_A^0 - \nu_A \lambda \Rightarrow n_A^0 - n_A = \nu_A \lambda \quad (9.29)$$

$$\xi_A = \frac{\nu_A}{n_A^0} \lambda \quad (9.30)$$

Dacă avem un amestec stoechiometric:  $n_A^0 = \nu_A \Rightarrow \xi_A = \lambda$

Dacă amestecul nu este stoechiometric:  $n_A^0 \neq \nu_A \Rightarrow \xi_A = \frac{\nu_A}{n_A^0} \lambda$ ,  $0 < \lambda < 1$ ,

$\xi_{\text{limitativ}} < 1$

Precizez că componentul limitativ este componentul ce se află în cantitate mai mică decât cere proporția stoechiometrică.

$\xi$  se măsoară în procente.

#### 9.5.4. Randamentul reacției $\eta$

Randamentul reacției se referă la produși și se măsoară în %.

$$\eta_p = \frac{n_{p,\text{format(obt)}}}{n_{p,\text{calculat}}} = \frac{m_{p,\text{format}}}{m_{p,\text{calculat}}} \quad (9.31)$$

#### 9.5.5. Constanta de echilibru – calculul ei

a) din compoziția de echilibru

Algoritm:

$$K_p = K_x \cdot p^{\Delta\nu} = K_c \cdot (RT)^{\Delta\nu} = K_n \left( \frac{p}{\sum n_i} \right)^{\Delta\nu}$$

Ex.9.2.  $I_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$  (700K, 1atm.). Într-un vas vidat se introduc 1 mol de iod și 1 mol de hidrogen în amestec stoechiometric. La echilibru mai avem 1,212 moli de iod. Să se calculeze  $K_x$ ,  $K_c$ ,  $K_p$ .

Rezolvare: Se face bilanțul de material:

	$I_{2(g)}$	+	$H_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2HI_{(g)}$	$\Delta\nu = 0$
$n_i^0$	1		1		0	
$n_i$	$(1-\lambda)=0,212$		$(1-\lambda)$		$2\lambda$	$\sum n_i = 2 - 0 \cdot \lambda = 2$

$$K_p = K_x = K_c = K_n$$

$$K_n = \frac{n_{HI}^2}{n_{I_2} \cdot n_{H_2}} = \frac{(2\lambda)^2}{(1-\lambda)(1-\lambda)} = \frac{4\lambda^2}{(1-\lambda)^2} = \frac{4 \cdot 0,788^2}{0,212^2} = 55,3.$$

b) din date termice din tabele

$$\Delta^r G_T^0 = \Delta^r H_T^0 - T\Delta^r S_T^0 = -RT \ln K_p$$

de unde:  $\ln K_p = -\frac{\Delta^r G_T^0}{RT}$ .

## 9.6. Deplasarea echilibrului chimic

Echilibrul chimic este efectul a două procese contrare cu viteze egale, de unde rezultă că poziția echilibrului poate fi deplasată într-un sens sau altul prin modificarea artificială a compoziției, a presiunii, a temperaturii. Prin schimbarea presiunii sau temperaturii, amestecul de reacție intră într-o altă stare de echilibru, cu o altă compoziție de echilibru și cu o altă valoare a lui  $\lambda$ , dar și cu o altă valoare a lui  $K$  a.î. cele două viteze să devină egale. În mod calitativ deplasarea echilibrului termodinamic este descrisă de *principiul lui Le Chatelier*:

*Când asupra unui sistem aflat în echilibru termodinamic se exercită o constrângere, rezultă că echilibrul se deplasează în așa fel încât să se diminueze constrângerea. La modificarea uneia dintre variabilele de stare, echilibrul se deplasează astfel încât să se reducă la minimum modificarea provocată.*

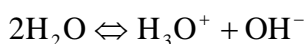
La creșterea concentrației unei substanțe, într-un sistem, echilibrul chimic se deplasează astfel încât această concentrație să se micșoreze, deci se favorizează procesul de consumare, diluare a substanței respective. Reacția directă este totală dacă un produs de reacție este o substanță covalentă (de ex. apă), un precipitat sau o substanță gazoasă.

Creșterea presiunii deplasează echilibrul reacțiilor în care volumul produșilor finali este mai mic decât al celor inițiali, în sensul direct. Reacțiile de modificare de volum sunt indiferente la variația presiunii.

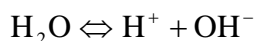
Creșterea temperaturii favorizează reacția care consumă căldură (procesul endoterm).

### 9.7. Echilibre acido – bazice

Echilibrele acido – bazice sunt echilibre ionice care au loc cu schimb de protoni. Pentru toate reacțiile în soluție apoasă, trebuie luat în considerare echilibrul de disociere al apei:



sau pentru simplificare:



Constanta de echilibru a acestei reacții este:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (9.32)$$

Deoarece apa pură este foarte slab disociată, deci concentrația  $[\text{H}_2\text{O}]$  este practic constantă, se poate scrie:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (9.33)$$

sau

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (9.34)$$

$K_{\text{H}_2\text{O}}$  se numește produs ionic al apei și are o valoare constantă ( $10^{-14}$ ) la temperatura standard de 25°C.

Pentru exprimarea concentrației ionilor de hidrogen din soluții, este mai practic să se utilizeze o scară logaritmică.

Se numește *exponent al concentrației ionilor de hidroniu* sau *pH*, logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidroniu din soluție:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = \lg \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (9.35)$$

Se poate defini și o mărime  $pOH = -\lg[HO^-]$  în cazul ionilor hidroxil  $HO^-$ . Este însă mai practic să se exprime aciditățile și bazicitățile soluțiilor apoase, în aceeași scară, cea de pH. Din ecuațiile precedente avem:

$$-\lg[H^+] - \lg[HO^-] = -\lg[P_{H_2O}] \quad (9.36)$$

Cum, la  $25^\circ C$ ,  $P_{H_2O} \cong 10^{-14}$ , se poate scrie:

$$pH + pOH = 14 \quad \text{sau} \quad pH = 14 - pOH \quad (9.37)$$

O soluție apoasă este neutră când concentrațiile ionilor de hidroniu și ionilor hidroxil sunt egale:

$$[H^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ ioni-g/l} \quad (9.38)$$

În aceste soluții:  $pH = 7$  la  $25^\circ C$ . O soluție cu  $pH < 7$  este acidă iar o soluție cu  $pH > 7$  este bazică.

### 9.8. Calculul pH-ului în soluții de acizi, baze și săruri cu hidroliză

*Gradul de ionizare sau de disociere ( $\alpha$ )* se definește ca fiind raportul dintre numărul de molecule disociate și numărul total de molecule din soluție.

1. *Acizi și baze tari* – acestea pot fi considerați total disociați. Dacă concentrația acidului este  $c$ , atunci se poate scrie:

$$[H^+] = c ; \quad pH = -\log c \quad (9.39)$$

Pentru baze tari:

$$[OH^-] = c ; \quad pOH = -\log c ; \quad pH = 14 - pOH. \quad (9.40)$$

2. *Acizi și baze slabe* – acestea sunt puțin disociate.



$[HA] \cong c$  ; când  $\alpha \ll 1$  și deci:  $[H^+] = [A^-]$

În celelalte cazuri  $[HA] = c - \alpha c$  și rezolvarea este ceva mai complicată.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{[HA]} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} \quad (9.41)$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_a \cdot c \quad (9.42)$$



$$[\text{BOH}] \cong c \text{ pentru } \alpha \ll 1 ; [\text{OH}^-] = [\text{B}^+]$$

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{BOH}]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c} \quad (9.43)$$

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} \log K_b \cdot c \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad (9.44)$$

Pentru soluțiile sărurilor cu hidroliză acidă formate dintr-un acid tare și o bază slabă, când are loc hidroliza cationului, pH-ul se calculează după relația corespunzătoare acizilor slabi, cationul fiind acidul.

Pentru sărurile formate dintr-un acid slab și o bază tare (hidroliza anionului) se aplică relația de calcul a pH la baze slabe.

Uneori constantele respective se mai numesc constante de hidroliză  $K_h$ , dar, în fond,  $K_h = K_a$  sau după caz  $K_h = K_b$ .

3. *Acizi poliprotici* – prima constantă de ionizare este mult mai mare decât a doua, aceasta fiind mult mai mare decât a treia, etc.

Ex:  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , etc., au doi protoni – acizi diprotici;

$\text{H}_3\text{PO}_4$ , acidul citric, etc., au trei protoni, pe care îi pot ceda unor baze – acizi triprotici.

### 9.8.1. Calculul pH-ului în soluții tampon

O soluție care își schimbă numai puțin pH-ul (practic se consideră pH-ul constant), când i se adaugă (în cantități limitate) un acid tare sau o bază tare se numește o *soluție tampon*.

Soluțiile tampon conțin un acid slab și baza sa conjugată (sarea sa de sodiu) sau (în alt domeniu de pH) o bază slabă și acidul ei conjugat (sarea ei cu un acid tare, de exemplu  $\text{NH}_3$  și  $\text{NH}_4^+$ ).

Concentrația ionilor de hidroniu în soluții tampon este:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{sare}}} \quad (9.45)$$

sau în formă logaritmică:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{sare}}} \quad (9.46)$$

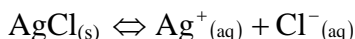
unde  $K_a$  = constantă de aciditate.

După cum se vede, pH-ul unei soluții tampon depinde de raportul concentrațiilor acid/sare, numit *raport de tamponare*. O soluție are acțiune tampon atâta timp cât acest raport nu este nici prea mic, nici prea mare, se menține de exemplu în limitele 0,1 și 10, condiții în care pH-ul variază între  $\text{p}K_a - 1$  și  $\text{p}K_a + 1$ .

## 9.9. Echilibre de solubilitate

O soluție se numește *saturată* când conține cantitatea maximă de solvat la o temperatură (uneori și la o presiune) dată. Concentrația solvatului într-o soluție saturată este numită *solubilitate* ( $S$ ). Saturația este o stare de echilibru.

Soluția saturată a unei săi greu solubile este diluată și complet ionizată. Dacă este prezentă, în contact cu soluția, sare solidă, se stabilește între aceasta și ionii din soluție un echilibru. De exemplu:



$$P_s = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = \textit{produs de solubilitate (sau produs ionic)} \quad (9.47)$$

Concentrațiile celor doi ioni din soluție sunt egale între ele și egale cu concentrația  $c$  (moli/litru) a electrolitului din soluție:

$$c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-} = c \quad (9.48)$$

Pe de altă parte, concentrația unei soluții saturate este egală cu solubilitatea solvatului.

$$P_s = c^2 = S^2 \quad ; \quad S = \sqrt{P} \quad (9.49)$$

în care  $S$  este solubilitatea substanței în apă pură.

Ecuția generală pentru un electrolit  $A_m B_n$  este:

$$P_s = (c_A)^m (c_B)^n \quad (9.50)$$

sau

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}} \quad (9.51)$$

### 9.10. Probleme

1. Peste 100ml HCl  $10^{-1}$ M se adaugă 300ml soluție  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $10^{-1}$ M ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Determinați pH-ul soluției obținute.

*Rezolvare:*

$$10^{-1} \frac{100}{1000} = 0,01 \text{ moli HCl în } 400\text{ml soluție}$$

$$\text{Dar } V_{\text{total soluție}} = 100 + 300 = 400\text{ml} = 0,4 \text{ l} \Rightarrow [\text{HCl}] = \frac{10^{-2}}{0,4} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$\Rightarrow [\text{H}^+]_{\text{HCl}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}^+]_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  este neglijabil (disocierea sa este retrogradată de  $[\text{H}^+]_{\text{HCl}}$ )  $\Rightarrow \text{pH} = -\lg(2,5 \cdot 10^{-2}) = 1,6$ .

2. Câte grame de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  trebuie adăugate la 100ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $2 \cdot 10^{-1}$ M astfel încât pH-ul să devină 5,3.  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2 \cdot 10^{-5}$ .

*Rezolvare:*

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]} = K_a \frac{c_{acid}}{c_{sare}}; c_{sare} = \frac{K_a \cdot c_{acid}}{[H^+]} = 6,56g/100ml$$

3. Să se determine  $K_a$  a HCN știind că pentru o soluție  $10^{-2}M$ ,  $\alpha = 2 \cdot 10^{-4}$  ( $\alpha =$  grad de disociere).

*Rezolvare:*

$$\text{Din legea diluției: } K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \cong \alpha^2 c \Rightarrow K_a = 4 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-10}$$

4. Să se calculeze produsul de solubilitate și solubilitatea  $Ag_2CrO_4$  în g/l, dacă concentrația ionilor  $Ag^+$  în soluție este  $10^{-4} mol/l$ . Se dă:  $M_{Ag_2CrO_4} = 332$ .

*Rezolvare:*

$$[Ag_2CrO_4]_{dizolvat} = \frac{10^{-4}}{2} = 5 \cdot 10^{-5} mol/l; S_0 = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 332 g/l = 166 \cdot 10^{-4} g/l;$$

$$P_s = (10^{-4})^2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-4} = 0,5 \cdot 10^{-12} mol^3 l^{-3}.$$

# 10. DINAMICA ȘI ECHILIBRUL TRANZIȚIILOR DE FAZĂ

## 10.1. 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.

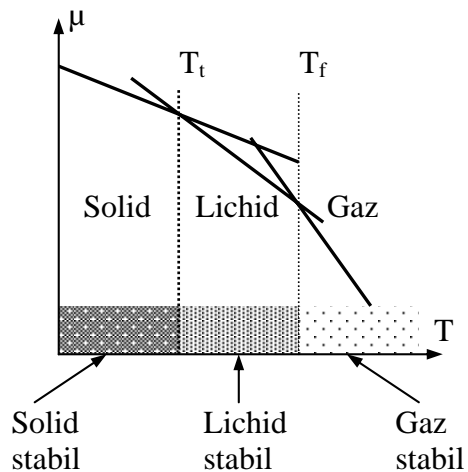
O *fază* a unei substanțe este o formă de materie complet uniformă atât în compoziție cât și în starea fizică. Avem fază solidă, lichidă, gazoasă, dar avem și diferite faze solide (fosforul alb și fosforul roșu, diamantul și grafitul).

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:

$$\mu(s) = \mu(l), t_{\text{tranziție}} \quad (10.1)$$

Fig. 10.1 reprezintă dependența



**Fig. 10.1: Dependența potențialului chimic de temperatură în cele 3 faze**

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*.

*Diagrama de fază* a unei substanțe indică regiunile de presiune și temperatură în care diferitele faze sunt stabile termodinamic.<sup>1</sup>

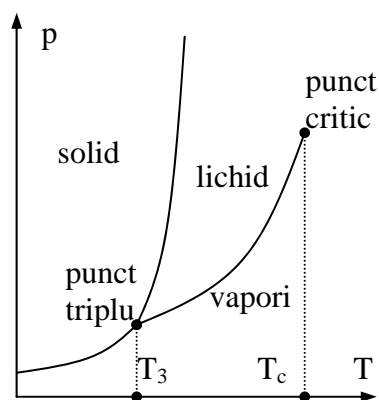
Frontierele între regiuni, *frontierele de fază*, arată valorile  $p$  și  $T$  la care două faze coexistă în echilibru. *Frontiera de fază lichid-vapori* este o curbă a presiunii de vapori a lichidului în funcție de temperatură. *Frontiera de fază solid-vapori* este o curbă a presiunii de vapori la sublimare în funcție de temperatură.

În fig. 10.2 se prezintă o diagramă de fază; sunt indicate regiunile de presiune și temperatură la care este stabil solidul, lichidul și/sau gazul.

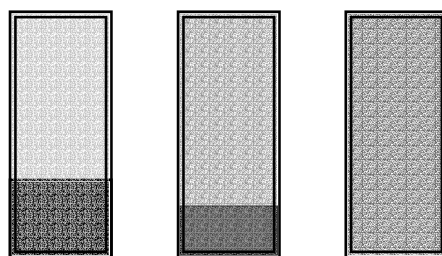
Presiunea vaporilor în echilibru cu faza sa condensată la o temperatură specificată se numește presiune de vapori a substanței la acea temperatură.

Fie un lichid sau solid închiși într-un recipient. Acesta se află în echilibru cu vaporii săi din recipient.

Fig. 10.3 arată evoluția densității fazei de vapori cu creșterea presiunii. Scăderea cantității de fază condensată este rezultatul transformării acesteia în vapori. 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.



**Fig. 10.2: Schema unei diagrame de fază**



**Fig. 10.3: Evoluția unui sistem închis către starea critică**

Punctul normal de fierbere al apei este de  $100^{\circ}\text{C}$  iar punctul său standard de fierbere este de  $99,6^{\circ}\text{C}$ .

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*  $T_1$ .

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.

## 10.2. Diagrama de fază a apei

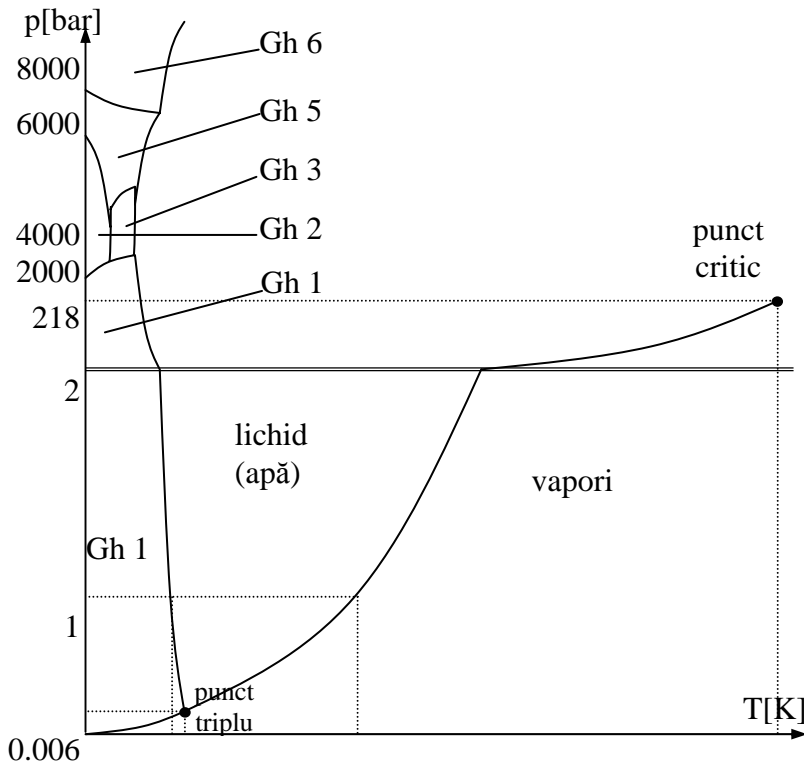


Fig. 10.4: Diagrama de fază a apei

Observații referitoare diagramei de fază a apei (fig. 10.4):

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.
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.

### 10.3. Diagrama de fază a dioxidului de carbon

Diagrama de fază a dioxidului de carbon<sup>2,3</sup> este prezentată în fig. 10.5.

Valorile pentru temperaturile și presiunile caracteristice pentru CO<sub>2</sub> 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.

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.

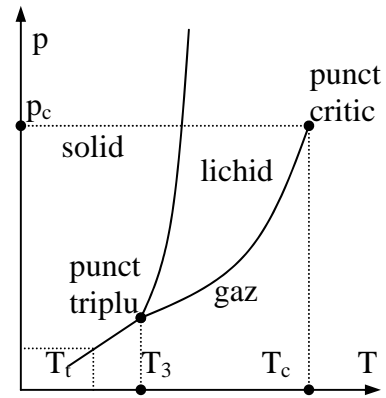


Fig. 10.5: Diagrama de fază a CO<sub>2</sub>

#### 10.4. Diagrama de fază a carbonului

În fig. 10.6 se prezintă schematic diagrama de faze a carbonului. Cum se poate observa, lipsesc din aceasta faza solidă fulerenă (C<sub>60</sub>) 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

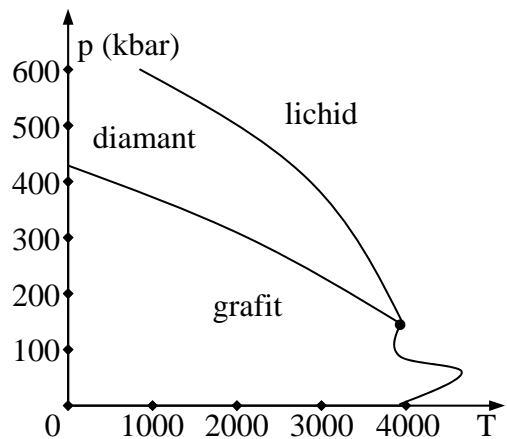


Fig. 10.6: Diagrama de fază a carbonului

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  $\text{CH}_4$ .

### 10.5. 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 fig. 10.7.<sup>4</sup> 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  $\mu_1$  și  $\mu_2$  atunci energiile Gibbs ale celor două faze și ale sistemului sunt:

$$G_1 = \mu_1 \cdot n_1, G_2 = \mu_2 \cdot n_2, G = G_1 + G_2 = \mu_1 \cdot n_1 + \mu_2 \cdot n_2 \quad (10.2)$$

Dacă o cantitate de substanță  $dn$  trece din faza  $F_1$  în faza  $F_2$ , atunci:

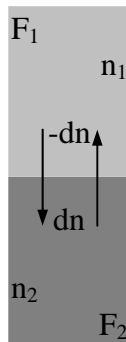
$$dG_1 = -\mu_1 \cdot dn, dG_2 = \mu_2 \cdot dn, dG = dG_1 + dG_2 = dn \cdot (\mu_2 - \mu_1) \quad (10.3)$$

Pentru un sistem izolat:  $dG = d(H - TS) = 0$ . Deoarece  $dn$  și  $(\mu_2 - \mu_1)$  sunt variabile independente, trebuie ca la echilibru:

$$dn = 0; \mu_2 - \mu_1 = 0 \quad (10.4)$$

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.*



**Fig. 10.7:**  
**Echilibru de faze**

### 10.6. Deplasarea echilibrului de faze

Dependența de temperatură a energiei Gibbs la presiune constantă este:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (10.5)$$

asa încât pentru o substanță pură se poate scrie  $G = \mu \cdot n$  și:

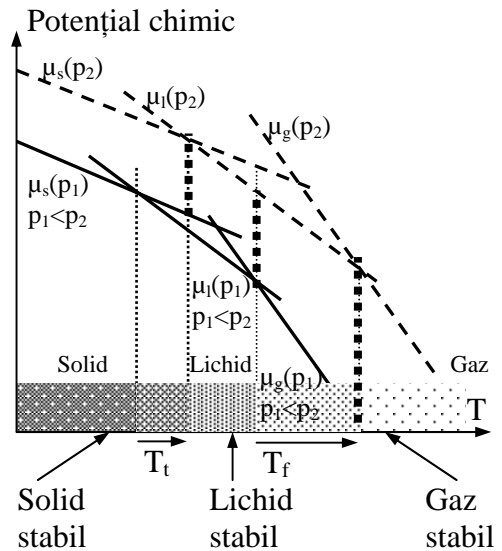
$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{n} \quad (10.6)$$

Relația (10.6) 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 (fig. 10.1). În mod similar cu (10.5) și (10.6), avem:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{n} \quad (10.7)$$

Relația (10.7) 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 (fig. 10.8).



**Fig. 10.8: Potențial chimic în funcție de fază, presiune și temperatură**

Ex.10.1. Să se calculeze efectul asupra potențialului chimic la creșterea presiunii de la 1 bar la 2 bar asupra gheții și a apei la  $0^\circ\text{C}$ . 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. (10.7), 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.10.2. 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:  $\Delta\mu(\text{X},l) = 1,87 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta\mu(\text{X},s) = 1,76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; se formează solidul.

### 10.7. 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 infinitesimală 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 (10.6) și (10.7), diferențiala totală a lui  $\mu$  se poate scrie:

$$d\mu = d\mu_p + d\mu_T = -S_m \cdot dT + V_m \cdot dp \quad (10.8)$$

Dacă scriem această ecuație pentru cele două faze, și egalăm, obținem:

$$d\mu(F_1) = -S_m(F_1)dT + V_m(F_1)dp = -S_m(F_2)dT + V_m(F_2)dp = d\mu(F_2) \quad (10.9)$$

de unde rezultă *ecuația Clapeyron*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(F_2) - S_m(F_1)}{V_m(F_2) - V_m(F_1)} = \frac{\Delta S_m(F_1, F_2)}{\Delta V_m(F_1, F_2)} \quad (10.10)$$

### *Echilibrul solid - lichid*

De la studiul principiului I și II se știe că topirea este însoțită de o variație molară de entalpie  $\Delta_{\text{top}}H$  și de o variație de entropie  $\Delta_{\text{top}}H/T$ . Introducem în (10.10) și obținem:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{top}}H}{T\Delta_{\text{top}}V} \quad (10.11)$$

Entalpia de topire este pozitivă (excepție doar  $^3\text{He}$ ); variația de volum este pozitivă și mică (excepție  $\text{H}_2\text{O}$ ). Pe un interval suficient de mic,  $\Delta_{\text{top}}H/\Delta_{\text{top}}V$  nu variază semnificativ și integrând obținem *ecuația lui James Thompson*:

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{\text{top}}H}{\Delta_{\text{top}}V} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (10.12)$$

Pentru variații mici ale temperaturii, logaritmul se aproximează prin  $(T_2 - T_1)/T_1$ :

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{\text{top}}H}{T_1\Delta_{\text{top}}V} \cdot (T_2 - T_1) \quad (10.13)$$

Ex.10.3. Să se construiască curba de echilibru gheață – lichid pentru apă la temperaturi între  $-1^\circ\text{C}$  și  $0^\circ\text{C}$  dacă  $\Delta_{\text{top}}H(\text{H}_2\text{O}) = 6,008 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  și  $\Delta_{\text{top}}V(\text{H}_2\text{O}) = -1,7 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ .

*Rezolvare:*  $p = 1 - 3.53 \cdot 10^4 \cdot \ln(T/273.15\text{K})$ . Pentru grafic luăm câteva valori:

t(°C)	-1.0	-0.8	-0.6	-0.4	-0.2	0.0
p(bar)	130	105	79	53	27	1.0

Ex.10.4. Pentru cazul din Ex.10.3., 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 (10.11) se obține:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}V} \quad (10.14)$$

unde  $dp/dT$  este pozitiv, dar mult mai mic decât pentru echilibrul solid-lichid.

În acest caz, parametrul relativ constant este  $\Delta_{\text{vap}}S = \Delta_{\text{vap}}H/T \approx 85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  și se numește *constanta lui Trouton*,  $c_T$ :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_T}{\Delta_{\text{vap}}V} \quad (10.15)$$

De asemenea,  $\Delta_{\text{vap}}V$  se poate aproxima prin  $V_m(\text{g})$  ( $V_m(\text{l}) \ll V_m(\text{g})$ ).

Ex.10.5. 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 (10.15), și se obține  $0,034\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $dT/dp = 30\text{Katm}^{-1}$ .

Pentru  $\Delta p = 0.1 \text{ atm} \Rightarrow \Delta T = 3\text{K}$ .

Ex.10.6. Să se calculeze  $dT/dp$  pentru apă la *punctul normal de fierbere*.

Rezolvare:  $V_m(g) = RT/p \Rightarrow dT/dp = p/RTc_T = 28K \cdot atm^{-1}$ .

Cele două aproximații folosite în cazul echilibrului lichid/gaz, transformă ecuația exactă Clapeyron în *ecuația aproximativă Clausius-Clapeyron*:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} \approx \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \quad (10.16)$$

care se poate integra presupunând  $\Delta_{vap}H$  independentă de temperatură.

$$p_2 = p_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (10.17)$$

Observație: Ecuațiile (10.15 - 10.17) nu se aplică peste temperatura critică  $T_c$  unde lichidul nu există.

Ex.10.7. Să se construiască curba presiunii de vapori a apei între  $-5^\circ C$  și  $100^\circ C$  folosind două aproximații: una la  $273K$  și temperaturi apropiate ( $\Delta_{vap}H(6,11mbar) = 45,05 \text{ kJmol}^{-1}$ ) și alta la  $373K$  și temperaturi apropiate ( $\Delta_{vap}H(1,01barr) = 40,66 \text{ kJmol}^{-1}$ ).

Rezolvare: Folosim prima aproximație pentru valori ale temperaturii de la  $-5^\circ C$  la  $47^\circ C$  și a doua aproximație pentru valori de la  $48^\circ C$  la  $100^\circ C$ :

$$p = 6,11 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{45,05 \cdot 10^3}{8,31451}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273}\right)\right),$$

$$p = 1,01 \cdot \exp\left(-\frac{40,66 \cdot 10^3}{8,31451}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)\right)$$

Se înlocuiesc valorile și se întocmește tabelul 10.1.

**Tabelul 10.1: 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.10.8. Folosind ecuația (10.17) și valorile din Ex.8.7. să se calculeze *punctul de fierbere standard* al apei din punctul său normal de fierbere. R.: [99,6°C].

### *Echilibrul solid-vapori*

Analog cu (10.14-8.17) se obține:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{RT^2}, p_2 = p_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (10.18)$$

Ex.10.9. Să se construiască curba de echilibru gheață-vapori pe domeniul (-10°C, +5°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 10.2: Valori calculate ale presiunii funcție de temperatură la presiunea de vapori a apei**

t(°C)	-10	-5	0	5
p(atm)	0,003	0,004	0,006	0,09

## **10.8. 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 întregă 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 ( $\text{CaO}$  și  $\text{CO}_2$ ).

Ex.10.10. 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  $\text{NH}_3$  și  $\text{HCl}$  au raport stoechimetric 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.10.11. 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  $\text{CO}_2$ .

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  $F = 0$ .

### 10.9. Legea fazelor

Legea fazelor exprimă relația generală între varianța  $F$ , numărul de componenți  $C$  și numărul de faze la echilibru  $P$  (fig. 10.9), stabilită de Gibbs:

$$F = C - P + 2 \quad (10.19)$$

*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):

$$x_1 + x_2 + \dots + x_{c-1} + x_c = 1; \text{ C-1 variabile independente} \quad (10.20)$$

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:

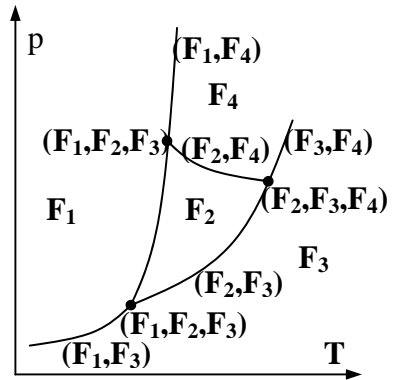
$$\mu(F_1, C_i) = \dots = \mu(F_P, C_i), \quad i = 1 \dots C \quad (10.21)$$

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 (10.19) 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.

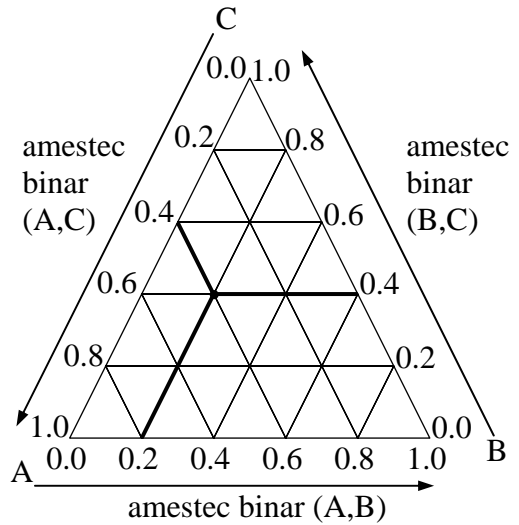


**Fig. 10.9: Faze într-o diagramă de fază**

*Sisteme cu doi componenți* ( $C = 2$ ): legea fazelor (10.19) 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  $x_1 + x_2 = 1$ .

*Sisteme cu trei componenți* ( $C = 3$ )

Legea fazelor este:  $F = 5 - P$ , deci varianța 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 fig. 10.10. Fraucțiile molare ale celor 3 componenți satisfac relația:  $x_A + x_B + x_C = 1$ .



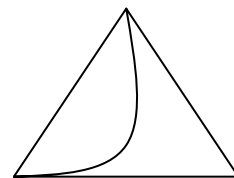
**Fig. 10.10: Triunghiul Snyder pentru amestecuri ternare**

Fiecare din laturile triunghiului reprezintă compoziția unui amestec binar, în timp ce interiorul triunghiului definește amestecuri ternare. Punctul marcat pe fig. 10.11 reprezintă un amestec ternar în care  $x_A = 0.2, x_B = 0.4$  și  $x_C = 0.4$ .

Ex.10.12. 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 fig.

10.11.



**Fig. 10.11: Curbă de miscibilitate în  $\Delta$  Snyder**

## 10.10. Legea lui Raoult

Legea lui Raoult<sup>5</sup> descrie legătura între presiunile parțiale de vapori a unei soluții ideale.

Fie  $F_1$  o fază de vapori și  $F_2$  o fază lichidă (fig. 10.12). Atunci:

$$p_1(F_1) = x_1(F_2) \cdot p_{01},$$

$$p_2(F_2) = x_2(F_2) \cdot p_{02},$$

$$p = p_1(F_1) + p_2(F_1) = p_{02} + (p_{01} - p_{02}) \cdot x_1(F_1)$$

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.  $x_1 = 0$ ).

Ținând seama și de echilibrul ce se stabilește în lichid, o diagramă ce reprezintă amestecul în funcție de compoziția acestuia se prezintă ca în fig. 10.13.

Legea Dalton dă presiunile parțiale în funcție de fracțiile molare și presiunea  $p$ :

$$p_1(F_1) = x_1(F_1) \cdot p; \quad p_2(F_1) = x_2(F_1) \cdot p \quad (10.22)$$

Legea Dalton se poate combina cu legea Raoult obținându-se:

$$p = \frac{p_{01} p_{02}}{p_{01} + (p_{02} - p_{01}) \cdot x_1(F_1)} \quad (10.23)$$

care se poate reprezenta grafic (fig. 10.13), și după cum se observă este

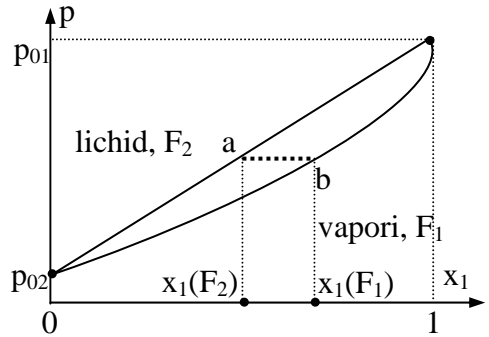


Fig. 10.12: Legea Raoult

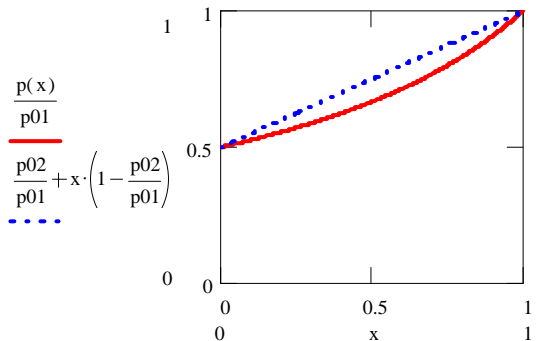


Fig. 10.13: Legea Raoult pentru  $p_{01} = 2 \cdot p_{02}$

chiar dependența schematizată din fig. 10.13.

### Referințe

---

- <sup>1</sup> Kildahl Nicholas K., *Journey around a Phase Diagram*, J. Chem. Ed., 71, 1994, p. 1052.
- <sup>2</sup> Bradley D., *Critical chemistry*, New Scientist, 143, 1937, 1994.
- <sup>3</sup> *A Simple Experiment for Demonstration of Phase Diagram of Carbon Dioxide*, J. Chem. Ed., 73, 1996, p.837.
- <sup>4</sup> Bessonette Paul W. R., White Mary Anne, *Realistic Thermodynamic Curves Describing a Second-Order Phase Transition*, J. Chem. Ed., 76, 1999, p. 220.
- <sup>5</sup> Tanner McCarron, *Raoult's Law*, Chemical Engineering, 28, 1999.

# 11. CINETICA CHIMICĂ

## 11.1. Obiectul cineticii chimice

Cinetica chimică se ocupă cu viteza și mecanismul reacțiilor chimice. Reacțiile chimice sunt procese chimice prin care substanțele se transformă unele în altele. Varietatea lor este imensă. Ele se desfășoară în tot cuprinsul existenței materiale, de la transformările celor mai elementare substanțe, până la procesele chimice de o complexitate greu de intuit. Contactul reciproc este o condiție necesară pentru reacția chimică.

Reacțiile chimice pot avea loc în sisteme *omogene* dacă decurg într-un mediu uniform, format dintr-o singură fază (cinetica chimică în gaze, lichide sau soluții), sau în sisteme *eterogene*, dacă decurg în medii neomogene, adică dacă substanțele sunt în stări de agregare diferite (cinetica chimică gaz-solid, solid-solid). În acest caz, reacția chimică are loc la interfața fazelor (de exemplu procesele ce se petrec pe peretele vasului de reacție în sisteme gazoase sunt determinante pentru evoluția reacției în ansamblu).

Cercetarea mecanismelor de reacție pornește de la stabilirea legii experimentale de viteză care implică dependența vitezei de reacție de concentrațiile reactanților, produșilor, catalizatorilor, de temperatură și interpretarea parametrilor de activare.

Pentru interpretarea teoretică a vitezei de reacție și ca aceasta să poată fi calculată, se emite următorul postulat: *orice reacție chimică simplă decurge prin intermediul unei stări de tranziție bogate în energie, denumite complex activat sau complex de tranziție.*

Pentru o reacție chimică în etape, ordinele de reacție reprezintă molecularitatea etapei semnificative cinetic. Dacă reacția este simplă, ordinele de reacție sunt egale cu molecularitatea. Noțiunea de molecularitate este

valabilă doar pentru reacțiile elementare. Molecularitatea poate avea valorile 1, 2, 3.

Stoichiometria reprezintă coeficienții ce apar în ecuația globală a procesului.

Ordinele de reacție sunt puterile la care apar concentrațiile actuale în legea experimentală a vitezei.

Legea de viteză este forma matematică a legii cinetice a acțiunii maselor. Viteza de reacție este proporțională cu concentrațiile actuale, ridicate la niște puteri care sunt ordinele parțiale de reacție. Într-o succesiune de etape elementare, ordinele de reacție determinate experimental corespund molecularității etapei lente, etapă determinantă de viteză. Dacă există mai multe etape paralele ce compun procesul global, ordinele de reacție determinate experimental corespund molecularității etapei foarte rapide.

Legătura între cinetică și mecanism nu este directă.

## **11.2. Clasificarea proceselor chimice din punct de vedere cinetic**

1. Numărul și natura etapelor componente:

- reacții simple, elementare (care sunt procese chimice ireductibile ce se desfășoară într-un singur act)
- reacții complexe sau rețele de reacții (care cuprind mai multe reacții elementare).

Totalitatea reacțiilor elementare care împreună satisfac stoichiometria procesului și conduc la o expresie rațională a vitezei se numește *meccanism de reacție*.

2. Ordinul de reacție:

- reacții de ordinul 1:  $n = 1$ ;
- reacții de ordinul 2:  $n = 2$ ;
- reacții de ordinul 3:  $n = 3$  sau superioare  $n > 3$ ;

- reacții de ordin fracționar.

3. Molecularitatea reprezintă numărul de molecule de reactanți ce iau parte la transformarea chimică):

- reacții monomoleculare (unimoleculare) (se studiază în cadrul unor mecanisme monomoleculare, reacții de ordinul 1 pentru care etapa lentă, semnificativă cinetic este disocierea moleculară, izomerizarea (ex:  $\text{CH}_3\text{-NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CN}$  = izonitril – nitril)

- reacții bimoleculare (cele mai simple)

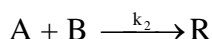
Ex: hidroliza unui halogen în mediu alcalin:  $\text{CH}_3\text{-Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH} + \text{Br}^-$ )

- reacții trimoleculare.

4. Reacții complexe d.p.d.v. cinetic:

- reacții opuse (reversibile):  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$

- reacții paralele:  $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k_1} \text{P}$



- reacții succesive (consecutive):  $\text{A} + \text{B} \rightarrow (\text{AB}) \rightarrow \text{P}$

- reacții cu preechilibru:  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons (\text{AB}) \rightarrow \text{P}$

### 11.3. Viteza reacțiilor chimice

Fie o reacție de forma:



unde: [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:

$$v_A = -d[\text{A}]/dt; v_B = -d[\text{B}]/dt \quad (11.2)$$

Fie  $v_C$  viteza de formare a lui C:

$$v_C = d[\text{C}]/dt \quad (11.3)$$

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:

$$-v_i/\alpha_i = v_j/\beta_j \text{ cu } \forall i \in I, \forall j \in J, v_i = -d[R_i]/dt; v_j = d[P_j]/dt \quad (11.5)$$

unde ( $R_i, i \in I$ ) reactanți și ( $P_j, j \in J$ ) produși. Se definește *viteza de reacție*  $v$  prin:

$$-v_i/\alpha_i = v = v_j/\beta_j, i \in I, j \in J \quad (11.6)$$

Experimental, s-a pus în evidență că pentru o reacție generală de forma (11.4) expresia vitezei de reacție este în cele mai multe cazuri de forma:

$$v = k \cdot \prod_{i \in I} [R_i]^{n_i} \quad (11.7)$$

unde:  $k$  se numește *constantă de viteză de reacție (este independent de compoziția sistemului)*;

$n_i$  = ordin de reacție al speciei  $R_i$ . (nu este corelat cu coeficienții stoechiometrici  $\alpha_i$ , este mărime determinată experimental,  $n_i$  coincid cu coeficienții stoechiometrici doar în cazul reacțiilor elementare). Sunt mărimi ce admit valori fracționare, pozitive și negative.

$n = \sum_i n_i$  se numește *ordin total (global) de reacție*.

Expresia de mai sus poartă denumirea de *legea vitezei sau legea cinetică a acțiunii maselor*.

Metoda diferențială se bazează pe forma logaritmică a ecuației precedente:

$$\ln\left(-\frac{d[R_i]}{dt}\right) = \ln k + n \ln[R_i] \quad (11.8)$$

*Ordinul de reacție*  $n$  va fi panta dreptei obținută din graficul  $\ln v = f(\ln [R_i])$ .

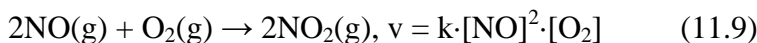
Pentru cazurile care nu se supun modelului de viteză din ecuația (11.7), nu se pot evidenția decât ordine parțiale de reacție și nu se poate evidenția un

ordin total de reacție. Un exemplu în acest sens este reacția:  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ ,

$$v = \frac{k_1[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{[\text{H}_2] + k_2 \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}.$$

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 (11.6) este descompunerea termică a pentaoxidului de azot:  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ,  $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$ . 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):  $v = k$ . Un exemplu în acest sens este descompunerea catalitică (pe wolfram) a  $\text{PH}_3$ :  $\text{PH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{P}(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$  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.

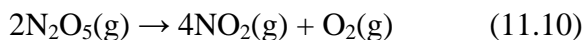
#### 11.4. Tehnici experimentale de cinetică chimică

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.

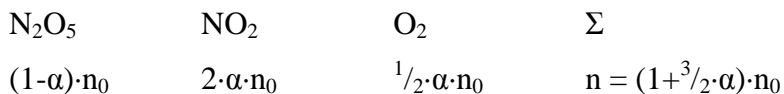
Fie de exemplu o reacție unde sunt implicate gaze:



La descompunerea a 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_5$  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  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Din acest motiv este necesar să exprimăm această presiune în funcție de presiunea totală.

Ex.11.1. Cum variază presiunea totală în timpul descompunerii în fază gazoasă a  $\text{N}_2\text{O}_5$ ?

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  $\alpha$  gradul de disociere al  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; avem:



deci  $p = p_0 \cdot (1+3/2 \cdot \alpha)$ ;  $\alpha = 1$  (reacție totală)  $\Rightarrow p = p_0^{5/2}$ .

Ex.11.2. Să se aplice calculul din Ex.11.1. 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 izotopice<sup>1</sup> (marcarea cu izotopi radioactivi a probelor) permit observarea proceselor care reacționează în timpi de ordinul femtosecundelor (1fs = 10<sup>-15</sup>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<sup>2</sup> (fotoliza fulger) folosește lumină cromatică sau laser pentru a fotografia proba pe durate variind de la 10<sup>-5</sup>s până la 10<sup>-12</sup>s, spectrul fiind înregistrat electronic sau fotografic.*

### **11.5. 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 producții, intermediarii și reacțiile secundare;
- (2) se desfășoară reacția cu toți reactanții în exces, cu excepția unuia, R<sub>0</sub>;
- (3) se aproximează [R<sub>i</sub>] ≈ [R<sub>0i</sub>] pentru toți reactanții R<sub>i</sub> cu i ≠ 0 și atunci (11.7) devine:

$$v = k_0 \cdot [R_0]^{\gamma_0}, k_0 = k \cdot \prod_{i \in I, i \neq 0} [R_{0i}]^{\gamma_i} = \text{const.} \quad (11.11)$$

unde: k<sub>0</sub> > 0 și astfel reacția evoluează cu ordinul γ<sub>0</sub> (numită *reacție de ordin pseudo-γ<sub>0</sub>*). *Metoda vitezelor inițiale* este utilizată frecvent împreună cu metoda izolării și constă în măsurarea vitezei de reacție la începutul reacției pentru diferite concentrații inițiale [R<sub>0i</sub>] ale reactanților.

Pentru un reactant izolat, se logaritmează ecuația de tipul (11.11),

$$\log(v) = \log(k_0) + \gamma_0 \cdot \log([R_0]) \quad (11.12)$$

Efectuând determinările ( $[R_0], v$ ) pentru diferite concentrații  $[R_0]$  și efectuând regresia liniară a valorilor ( $\log([R_0]), \log(v)$ ) se obțin constantele  $\log(k_0)$  și  $\gamma_0$ .

*Integrarea legilor de viteză se efectuează prin separarea variabilelor.*<sup>3</sup>

Astfel, pentru legi de viteză de tipul (11.8):

$$v = -\frac{d[R_0]}{dt} = k_0 [R_0]^{\gamma_0}, \quad \frac{d[R_0]}{[R_0]^{\gamma_0}} = -k_0 dt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} [R_0] = [R_{00}] \cdot e^{-k_0 \cdot t}, \quad \gamma_0 = 1 \\ [R_0] = \left( [R_{00}]^{1-\gamma_0} + (1-\gamma_0) \cdot k_0 \cdot t \right)^{\frac{1}{1-\gamma_0}}, \quad \gamma_0 \neq 1 \end{cases} \quad (11.13)$$

Pentru legi de viteză de consumare de reactant  $v_0 = v(R_0)$  de tipul:

$$v_0 = d[R_0]/dt = k_{01} \cdot [R_0]^{\gamma_0} \cdot [R_1]^{\gamma_1} \quad (11.14)$$

și stoechiometria dată de (11.4), dependența concentrației substanței  $R_0$  de timp se obține ținând seama de stoechiometria reacției:

$$-\frac{d[R_0]}{dt} = k_{01} \cdot ([R_{00}] - [R_0])^{\gamma_0} \cdot \left( [R_{10}] - \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \cdot [R_0] \right)^{\gamma_1} \quad (11.15)$$

care se rezolvă prin separarea variabilelor și integrare.

Folosind MathCad, de exemplu, facem substituțiile:

$$[R_0] = x; [R_{00}] = r_0; [R_{10}] = r_1; \alpha_1/\alpha_0 = s; \gamma_0 = p; \gamma_1 = q \quad (11.16)$$

când se obține:

$$-dx/dt = k_{01} \cdot (r_0 - x)^p \cdot (r_1 - s \cdot x)^q \quad (11.17)$$

și se poate calcula pentru diferite valori ale lui  $p$  și  $q$ :

$$p = q = 1: k_{01} \cdot t = \frac{1}{r_1 - s \cdot r_0} \cdot \ln \frac{r_0 - x}{r_1 - s \cdot x} \quad (11.18)$$

$$p=q=2: k_{01} \cdot t = \frac{2 \cdot s}{(r_1 - s \cdot r_0)^3} \cdot \left[ \frac{(2 \cdot s \cdot x - s \cdot r_0 - r_1) \cdot (r_1 - s \cdot r_0)}{2 \cdot s \cdot (r_0 - x) \cdot (r_1 - s \cdot x)} + \ln \frac{r_1 - s \cdot x}{r_0 - x} \right] \quad (11.19)$$

$$p = 1 \text{ și } q = 2: k_{01} \cdot t = \frac{1}{(r_1 - s \cdot r_0)^2} \cdot \left( \frac{r_1 - s \cdot r_0}{r_1 - s \cdot x} + \ln \frac{r_1 - s \cdot x}{r_0 - x} \right) \quad (11.20)$$

### 11.6. Factorii care influențează viteza de reacție

Printre variabilele care pot avea efect asupra vitezei sunt: temperatura sistemului, presiunea, compoziția (concentrația), prezența sau absența unor substanțe care sporesc viteza (au efect catalitic), sau diminuează viteza (au efect inhibitor), natura mediului precum și diferiți parametri care influențează procesele fizice de transport (condiții de curgere, grad de amestecare, omogenitate, transferul de masă și căldură).

### 11.7. Dependența vitezei de reacție de temperatură

Vitezele multor reacții cresc cu temperatura. Dacă  $k = k(T)$  este constanta de viteză a unei reacții, atunci raportul:

$$\frac{k(T+10)}{k(T)} \quad (11.21)$$

poate caracteriza viteza de creștere cu temperatura a vitezei de reacție.<sup>4,5</sup>

Experimental s-a pus în evidență că pentru multe reacții spontane, raportul (11,21) 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*<sup>6,7</sup>:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \text{ sau } k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11.22)$$

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:

$$-RT \cdot \ln(k) = \Delta^\ddagger G \text{ sau } k = \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}\right) \quad (11.23)$$

care combină cei doi parametri în unul singur,  $\Delta^\ddagger G$  numit *energie de activare Gibbs*.

**Tabelul 11.1: Valori pentru parametrii Arrhenius<sup>8</sup>**

Reacții de ordinul $\sum_i \gamma_i = 1$ A [ $s^{-1}$ ], $E_a$ [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ]		Reacții de ordinul $\sum_i \gamma_i = 2$ A [ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ], $E_a$ [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ]	
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$C_2H_5ONa + CH_3I$ în $CH_3OH$
$3,98 \cdot 10^{13}$ ; 160	$4,94 \cdot 10^{13}$ ; 103,4	$8 \cdot 10^{10}$ ; 42	$2,42 \cdot 10^{11}$ ; 81,6

Ex.11.3. 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
k [ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

*Metoda:* se face regresia:

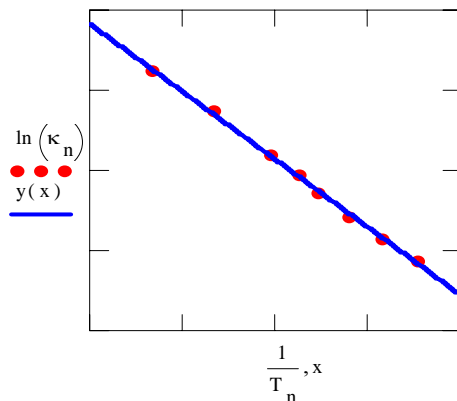
$$\ln(k) = a \cdot (1/T) + b$$

Cu a și b obținuți astfel, se exprimă  $E_a$  și k din relațiile:

$$\ln(k) = b; -E_a/R = a.$$

*Rezolvare:* se preiau datele în MathCad și se fitează regresia ca în fig. 11.1.

$$y(x) := -2.265 \cdot 10^4 \cdot x + 27.707$$



**Fig. 11.1: Parametri Arrhenius din constante de viteză**

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.11.4. Să se determine parametrii A și  $E_a$  din următoarele date:

T [K]	300	350	400	450	500
k [L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	7,9·10 <sup>6</sup>	3,0·10 <sup>7</sup>	7,9·10 <sup>7</sup>	1,7·10 <sup>8</sup>	3,2·10 <sup>8</sup>

## Referințe

<sup>1</sup> Axente D., Abrudean M., Bâldea A., *Separarea Izotopilor <sup>15</sup>N, <sup>18</sup>O, <sup>10</sup>B, <sup>13</sup>C, prin Schimb Izotopic*, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 1994.

<sup>2</sup> Chung T. J., Hoffman G. W., Eienthal K. B., *Chem. Phys. Lett.*, 25, 1974, p. 201.

<sup>3</sup> Chesick John P., *Interactive program system for integration of reaction rate equations (CS)*, *J. Chem. Ed.*, 65, 1988, p. 599.

<sup>4</sup> *Chemistry Time: Factors Affecting the Rate of a Chemical Reaction*, *J. Chem. Ed.*, 75, 1998, 1120A.

---

<sup>5</sup> Boring Wayne C., McMillan Ernest T., *A safe and simple demonstration of the effect of temperature on reaction rate*, J. Chem. Ed, 60, 1983, p. 414.

<sup>6</sup> Leenson Ilya A., *Old Rule of Thumb and the Arrhenius Equation*, J. Chem. Ed., 76, 1999, p. 1459.

<sup>7</sup> Laidler Keith J., *The development of the Arrhenius equation*, J. Chem. Ed., 61, 1984, p. 494.

<sup>8</sup> Houser John J., *Estimation of A in reaction-rate studies (CS)*, J. Chem. Ed., 59, 1982, p. 776.

## 12. ECUAȚII DE VITEZĂ PENTRU REACȚIILE SIMPLE ȘI COMPLEXE

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  $HBr$ .

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.

De regulă, experiențele în cinetica chimică nu furnizează valoarea vitezei în diferite condiții, ci mai degrabă evoluția concentrațiilor sau a unor proprietăți fizico-chimice legate de aceasta, ca o funcție de timp. De aceea se vor utiliza și formele integrate, care descriu cantitativ evoluția unor astfel de proprietăți.

### 12.1. Reacții elementare

#### 12.1.1. Reacții elementare monomoleculare, de ordinul I

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  $[R]$ .

În reacțiile monomoleculare, actul cinetic elementar constă din transformarea unei molecule A de reactant în produși de reacție:



Reacțiile de ordinul întâi sunt acele reacții a căror viteză de reacție este proporțională cu puterea întâia a concentrației reactantului.

$$v = k [A] \quad (12.2)$$

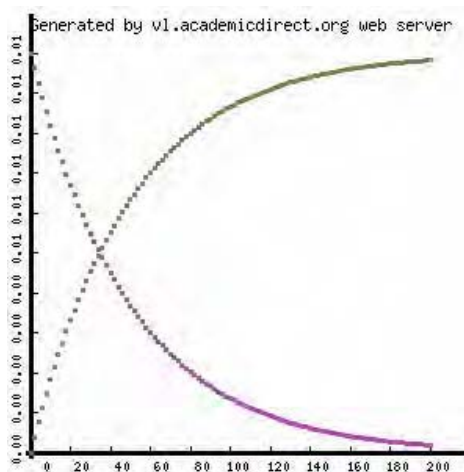
Prin integrare se găsește variația concentrației reactantului în timp:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = kx, \quad x = c_A = c_A^0(1 - e^{-kt}) \quad (12.3)$$

unde  $c_A^0$  este concentrația reactantului A în momentul inițial. Concentrația la un moment dat  $x$  crește în timp după ecuația (12.3).

Timpul de înjumătățire se obține din ecuația (12.4), punând  $x = c_A^0/2$ :

$$t_{1/2} = 1 - e^{-k \cdot t}, \quad e^{-k \cdot t} = t_{1/2}, \quad t = 0,693/k \quad (12.4)$$



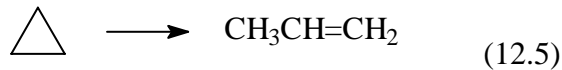
**Fig. 12.1: Variația concentrației reactantului și produsului de reacție într-o reacție de ord. 1**

Fig. 12.1. prezintă dependențele concentrațiilor de reactant, de produs și liniarizarea semilogaritmică, rezultând clar dependențele exponențiale ale

reactantului și produsului și dependența liniară descrisă de forma semilogaritmică a ecuației integrate.

Exemple de reacții monomoleculare care au loc în fază gazoasă sunt: reacțiile de izomerizare, reacțiile de descompunere cu formare de molecule stabile și reacții de descompunere cu formare de radicali.

Un exemplu este izomerizarea ciclopropanului la propenă:



### 12.1. 2. Reacții elementare bimoleculare

În reacțiile bimoleculare actul cinetic elementar implică participarea a două molecule. Acestea pot fi diferite sau identice; de aici rezultă două tipuri de reacții:



În primul caz (12.6), reactanții dispărând în proporții echimoleculare, viteza de reacție poate fi exprimată prin oricare din ecuațiile:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}][\text{B}] \text{ sau } -\frac{d[\text{B}]}{dt} = k[\text{A}][\text{B}] \quad (12.8)$$

Reacția este de ordinul I în raport cu fiecare reactant, iar ordinul total de reacție este 2. Introducând diminuarea de concentrație  $x$  și notând cu  $a$  și  $b$ , concentrațiile inițiale ale celor doi reactanți, ec.(12.8), separând variabilele și integrând, rezultă în final ( $k$  constanta de viteză):

$$\frac{dx}{dt} = k(c_A^0 - x)(c_B^0 - x), \quad k = \frac{1}{(c_A^0 - c_B^0)t} \ln \frac{c_B^0(c_A^0 - x)}{c_A^0(c_B^0 - x)} \quad (12.9)$$

În al doilea caz (12.7), ecuația cinetică diferențială este:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2 \quad (12.10)$$

Introducând diminuarea de concentrație  $x$  (unde  $a$  este concentrația inițială a reactantului), se poate obține ecuația integrală și este de forma:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_A^0 - x)^2, \quad k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c_A^0 - x} - \frac{1}{c_A^0} \right) \quad (12.11)$$

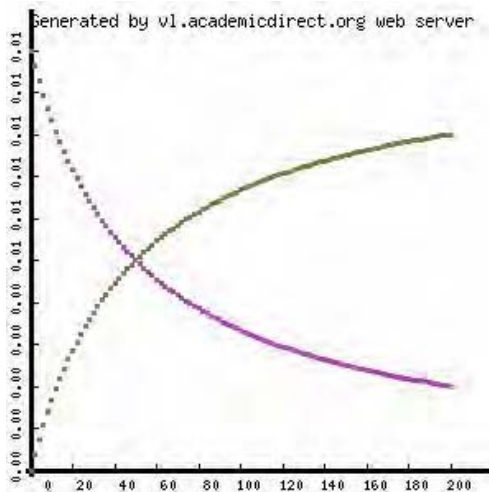
Astfel,

$$c_A = \frac{c_A^0 \cdot k \cdot t}{1 + c_A^0 \cdot k \cdot t} \quad (12.12)$$

$$t_{1/2} = 1/(k \cdot c_A^0) \quad (12.13)$$

Se observă din ecuația (12.13) că valoarea timpului de înjumătățire este dependentă de concentrația inițială, sau mai general, de la care se măsoară. Astfel, perioadele de înjumătățire succesive vor fi din ce în ce mai lungi, fiecare având valoarea dublă decât precedentă.

Dacă se privește ecuația ce descrie modificarea concentrației (12.12), curba concentrație – timp (fig. 12.2) este o hiperbolă echilaterală având ca asimptote axa timpului.



**Fig. 12.2: Variația concentrației reactantului și produsului de reacție într-o reacție de ord. 2**

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.

Reacțiile bimoleculare în fază gazoasă pot fi împărțite în reacții bimoleculare cu participare de atomi și radicali și reacții bimoleculare de schimb între molecule. Primele, mai numeroase, formează obișnuit trepte elementare în desfășurarea reacțiilor complexe. Menționăm câteva exemple:



Cu mult mai puțin numeroase sunt reacțiile bimoleculare dintre molecule. Menționăm dintre acestea:



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.

### 12.1.3. Reacții trimoleculare, de ordinul III

Aceste tipuri de reacții sunt foarte rare atât în fază gazoasă cât și în fază lichidă. Reacțiile trimoleculare aparțin următoarelor trei tipuri:



Exemplu: Combinarea gazelor atomice:



în care  $X = \text{H}_2, \text{I}_2, \text{Br}_2, \text{Cl}_2$

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{X}_2] \quad (12.24)$$

### 12.1.4. Reacții de ordinul zero

Reacțiile fotochimice și reacțiile nucleare sunt reacții de ordinul zero. Reacția este independentă de concentrația reactanților și este constantă de-a lungul întregii reacții.

$$v = kc^0 = k \quad (12.25)$$

Legea de viteză derivată este:

$$v = dx/dt = k \quad (12.26)$$

Legea de viteză integrată este:

$$x = kt \quad (12.27)$$

## 12.2. Caracterizarea matematică a reacțiilor complexe

Cele mai multe reacții ce se desfășoară în natură, industrie sau laborator, nu sunt reacții elementare ci se produc după un mecanism cu mai multe etape. În asemenea cazuri, ecuația cinetică a vitezei nu conține un singur termen, ci mai mulți, depinzând de mai multe concentrații, ale reactanților, ale produșilor, intermediarilor, catalizatorului.

Există totuși câteva mecanisme relativ simple, pe care le vom prezenta în continuare, combinarea acestor prototipuri poate descrie multe mecanisme de reacție.

### 12.2.1. Reacții reversibile sau opuse

Reacțiile reversibile sunt acele procese în care reacții conduc la produși, aceștia refăcând reacții.

Vă voi prezenta cazul cel mai simplu: *reacție reversibilă de ordinul întâi în ambele direcții*:



$$\text{inițial: } \quad c_A^0 \quad c_B^0$$

$$\text{la un moment dat: } \quad c_A^0 - x \quad c_B^0 + x$$

Viteza de transformare a reactantului în produs este diferența dintre viteza procesului în sens direct și în sens invers:

$$v = v_1 - v_{-1} = dx/dt = k_1 c_A - k_{-1} c_B = k_1 (c_A^0 - x) - k_{-1} (c_B^0 + x) \quad (12.29)$$

Ecuția devine:

$$dx/dt = (k_1 + k_{-1}) \left[ \frac{k_1 c_A^0 - k_{-1} c_B^0}{k_1 + k_{-1}} - x \right] \quad (12.30)$$

Observație: viteza de transformare aparentă respectă o lege de ordinul I.

$$\int_0^x \frac{dx}{\frac{k_1 c_A^0 - k_{-1} c_B^0}{k_1 + k_{-1}} - x} = \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt \quad (12.31)$$

$$d \ln(u) = du/u \quad (12.32)$$

$$\ln \left( \frac{k_1 c_A^0 - k_{-1} c_B^0}{k_1 + k_{-1}} - x \right) \Big|_x^0 = (k_1 + k_{-1}) t \quad (12.33)$$

$$\ln \left[ \frac{\frac{k_1 c_A^0 - k_{-1} c_B^0}{k_1 + k_{-1}}}{\frac{k_1 c_A^0 - k_{-1} c_B^0}{k_1 + k_{-1}} - x} \right] = (k_1 + k_{-1})t \quad (12.34)$$

$$\ln \frac{k_1 c_A^0 - k_{-1} c_B^0}{k_1 c_A^0 - k_{-1} c_B^0 - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t \quad (\text{legea integrată}) \quad (12.35)$$

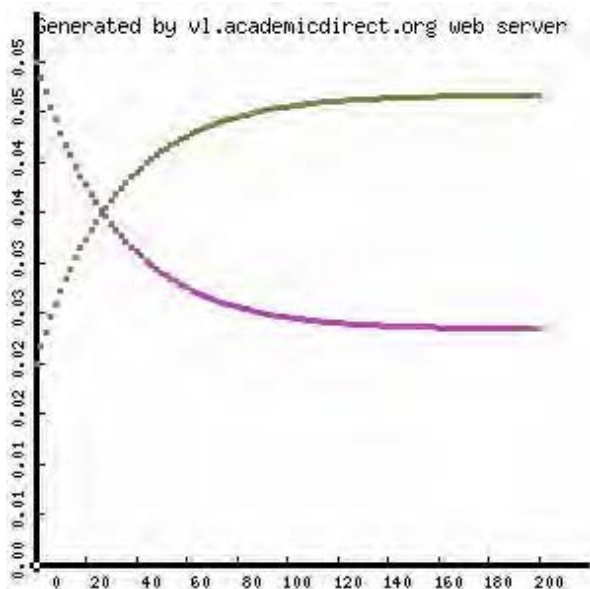
Pentru  $c_A^0 \neq 0$ ;  $c_B^0 = 0$ , legea de viteză are o formă mai simplă:

$$\lg \frac{k_1 c_A^0}{k_1 c_A^0 - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t \quad (12.36)$$

Constanta de echilibru K are expresia:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{(c_B^0 + x_{\text{echil}})}{(c_A^0 - x_{\text{echil}})} \quad (12.37)$$

unde K este adimensională și relevă caracterul dinamic al echilibrului, la echilibru,  $v_1 = v_{-1}$ .



**Fig.12.3. Reprezentarea concentrație – timp pentru reacție reversibilă de ordin 1 în ambele sensuri**

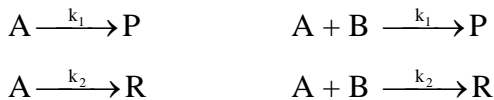
Fig. 12.3 prezintă evoluția concentrațiilor relative în funcție de timp a reactantului, precum și a produsului de reacție, pentru  $k_1 = 0,02 \text{ min}^{-1}$  și  $k_2 = 0,01 \text{ min}^{-1}$ ,  $c_A^0 = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $c_B^0 = 0,02 \text{ mol/l}$ .

### 12.2.2. Reacții paralele (simultane)

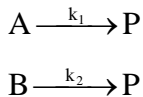
Reacțiile paralele se desfășoară simultan în același sistem de reacție. Reactanții suferă mai multe procese, conducând la produși diferiți, în mod independent și concurent. Ele pot fi reversibile sau ireversibile.

Clasificarea în funcție de numărul de reactanți comuni:

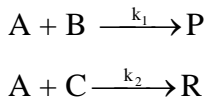
1. Reacții paralele gemene, în care reactanții sunt comuni



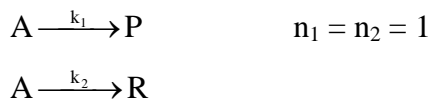
Un caz aparte este cel în care produsul este comun, pornind de la reactanți diferiți:



2. Reacții paralele concurente, în care unul sau mai mulți, dar nu toți reactanții sunt comuni:



#### *Reacții paralele de ordinul 1*



$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A = k_{\text{obs}} \cdot c_A, \text{ unde } k_{\text{obs}} = k_1 + k_2 \quad (12.38)$$

$$\frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A \quad (\text{viteza de acumulare a lui P}) \quad (12.39)$$

$$\frac{dc_R}{dt} = k_2 c_A \quad (12.40)$$

Din cele trei relații rezultă:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_P}{dt} + \frac{dc_R}{dt} \quad (12.41)$$

Un sistem de reacții paralele gemene de ordinul 1 se poate asimila cu o singură reacție de ordin 1 ce se desfășoară cu o constantă de viteză ( $k_{\text{obs}}$ ), egală cu suma tuturor constantelor de viteză a reacțiilor elementare ce compun sistemul.

Viteza de consum a reactantului comun este egală cu suma tuturor vitezelor de acumulare a produșilor, lucru ce se reflectă și prin derivarea bilanțului de materiale.

*Bilanțul de materiale:*

$$c_A^0 - c_A = c_P - c_P^0 + c_R - c_R^0 \quad (12.42)$$

consumat    P format    R format

Derivăm relația în funcție de timp și rezultă:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_P}{dt} + \frac{dc_R}{dt} \quad (12.43)$$

$$\frac{v_P}{v_R} = \frac{dc_P \cdot dt}{dc_R \cdot dt} \Rightarrow \int \frac{v_P}{v_R} = \int \frac{dc_P}{dc_R} \quad (12.44)$$

$$\frac{v_P}{v_R} = \frac{c_P - c_P^0}{c_R - c_R^0} = \frac{\Delta c_P}{\Delta c_R} = \frac{k_1 c_A}{k_2 c_A} = \frac{k_1}{k_2} \quad (12.45)$$

$$\frac{\Delta c_P}{\Delta c_R} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{v_P}{v_R} \neq f(\text{timp}) \quad (12.46)$$

Raportul cantităților de produși acumulați într-un interval de timp este egal cu raportul constantelor de viteză și este independent de timp.

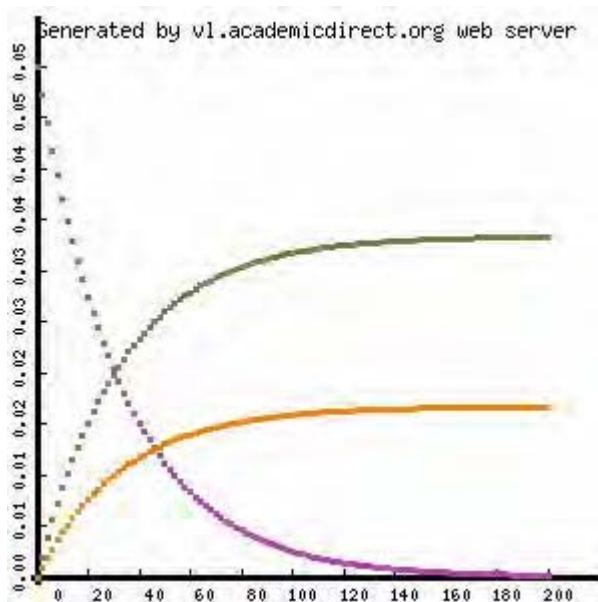
$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A \Rightarrow c_A = c_A^0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (12.47)$$

$$\frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A = k_1 c_A^0 e^{-(k_1+k_2)t} \Rightarrow c_P = c_P^0 + \frac{k_1 c_A^0}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad (12.48)$$

Analog se calculează și  $c_R$ :

$$c_R = c_R^0 + \frac{k_2 c_A^0}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad (12.49)$$

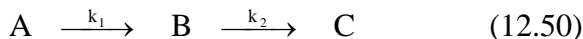
Fig. 12.4 prezintă evoluția concentrațiilor relative în funcție de timp a reactantului, precum și a celor doi produși de reacție, pentru  $k_1 = 0,02 \text{ min}^{-1}$  și  $k_2 = 0,01 \text{ min}^{-1}$ ,  $c_A^0 = 0,1 \text{ mol/l}$ .



**Fig.12.4. Reprezentarea concentrație – timp pentru reacție paralelă gemă de ordin 1**

### 12.2.3. Reacții consecutive sau successive

#### 12.2.3.1. Succesiune de două reacții de ordinul întâi<sup>1</sup>



Inițial:  $[A]_0 \quad 0 \quad 0$

La un moment dat:  $[A]_{0-x} \quad [B] = y \quad [C] = z$

Pentru cele două procese de ordinul întâi, ecuațiile diferențiale de viteză sunt<sup>2</sup>:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (12.51)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (12.52)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (12.53)$$

Ecuția (12.51) conduce la forma integrată ce descrie evoluția exponențială a speciei A:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (12.54)$$

Pentru integrarea ecuației (12.52) se va înmulți ecuația vitezei cu un factor integrator. Astfel, prin rearanjarea ecuației de viteză (12.52) și substituția lui [A] se obține:

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \quad (12.55)$$

Se multiplică ecuația cu factorul integrator :  $e^{k_2 t} dt$ . Astfel rezultă:

$$d([B]e^{k_2 t}) = k_1[A]_0 e^{(k_2 - k_1)t} dt \quad (12.56)$$

Integrând (12.56) se obține ecuația (12.57):

$$[B]e^{-k_2 t} = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + \text{const.} \quad (12.57)$$

Forma integrată a ecuației (12.57) este:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (12.58)$$

Bilanțul de masă:

$$[A]^0 - [A] = [B] + [C] \quad (12.59)$$

Viteza de consum a reactantului de start este egală cu suma vitezelor de acumulare a intermediarului de reacție și a produsului final de reacție.

Derivând (12.59) se obține:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} \quad (12.60)$$

Din bilanț rezultă:

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B] \quad (12.61)$$

Forma integrată pentru [C]:

$$[C] = [A]_0 \left[ 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right] \quad (12.62)$$

Ecuțiile (12.68) și (12.62) nu sunt aplicabile pentru cazul special când  $k_1 = k_2$ , dacă acesta există vreodată. În fig. 12.5 se observă că sistemul prezintă o perioadă de inducție în producerea speciei chimice finale<sup>3</sup>. Apare un maxim de concentrație a speciei intermediare B, mai pronunțat sau mai puțin pronunțat, mai devreme sau mai târziu, depinzând de mărimile constantelor de viteză. Dacă intermediarul B este inert din punct de vedere chimic ( $k_1 > k_2$ ), concentrația maximă este mare. Dacă este un intermediar reactiv ( $k_2 > k_1$ ), concentrația intermediarului este mică. Timpul la care B atinge valoarea maximă a concentrației se obține din următoarea condiție:

$$d[B]/dt = 0 \quad (12.63)$$

Rezultă:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right] = 0 \quad (12.64)$$

Din (12.64) se obține:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-k_2 t}}{e^{-k_1 t}} \quad (12.65)$$

În final, timpul la care B atinge valoarea maximă a concentrației este același cu timpul de inflexiune a produsului final C:

$$t_m^B = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} = t_{\text{inflexiune}}^C \quad (12.66)$$

$t_i^C$  se calculează pentru  $\frac{d^2}{dt^2}[C] = 0$

$t_i^B$  se calculează pentru  $\frac{d^2}{dt^2}[B] = 0$

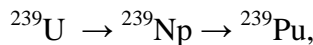
Se obține egalitatea (12.67):

$$t_i^B = \frac{2 \ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} = 2t_m^B \quad (12.67)$$

Cazuri limită:

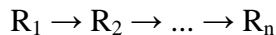
- $k_1 \gg k_2$ ;  $A \xrightarrow{k_1(\text{rapid})} B \xrightarrow{k_2(\text{lent})} C$ , B se acumulează, fiind un intermediar foarte stabil și nereactiv.
- $k_1 \ll k_2$ ;  $A \xrightarrow{k_1(\text{lent})} B \xrightarrow{k_2(\text{rapid})} C$ , B nu se acumulează, fiind un intermediar instabil și activ.

Un exemplu de reacții monomoleculare consecutive<sup>4</sup> este reacția de dezintegrare radioactivă<sup>5</sup>:



$$T_{1/2}({}^{239}\text{U}, {}^{239}\text{Np}) = 23.5 \text{ min.}; T_{1/2}({}^{239}\text{Np}, {}^{239}\text{Pu}) = 2.35 \text{ zile};$$

Cazul general al acestor reacții se exprimă prin ecuația:



Fie constantele de viteză ale acestor reacții monomoleculare  $k_{1,2}, \dots, k_{n-1,n}$ ; viteza de descompunere a lui  $R_1$  este dată de:

$$-\frac{d[R_1]}{dt} = k_{1,2}[R_1] \quad (12.68)$$

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 descompunere<sup>6</sup>:

$$-\frac{d[R_j]}{dt} = k_{j,j+1}[R_j] - k_{j-1,j}[R_{j-1}], j = 2, \dots, n-1 \quad (12.69)$$

Viteza de formare a produsului final  $R_n$  este dată de o expresie similară cu (12.68):

$$\frac{d[R_n]}{dt} = k_{n-1,n}[R_{n-1}] \quad (12.70)$$

Integrarea lui (12.68) duce la:

$$[R_1] = [R_1]^0 \cdot e^{-k_{1,2} \cdot t} \quad (12.71)$$

Dacă se presupune că este prezent inițial numai  $R_1$  ( $[R_j]_0 = 0, j > 1$ ), atunci soluțiile ecuațiilor (12.69) se pot obține succesiv; prima integrare duce la:

$$[R_2] = \frac{k_{1,2}}{k_{2,3} - k_{1,2}} \cdot (e^{-k_{1,2} \cdot t} - e^{-k_{2,3} \cdot t}) \cdot [R_1]^0 \quad (12.72)$$

Rezolvarea în continuare a sistemului de ecuații diferențiale (12.69) se complică, înlocuirea lui (12.72) în ecuația corespunzătoare din (12.69) ducând la o ecuație diferențială neomogenă de ordinul 1, dar poate fi rezolvat elegant cu ajutorul MathCad-ului.

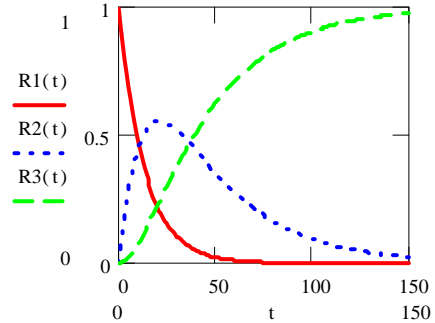
Identificarea constantelor de integrare ce apar pe parcursul rezolvării se face ținând seama de valorile inițiale ale concentrațiilor și de ecuația bilanțului concentrațiilor:

$$[R_1] + [R_2] + \dots + [R_n] = [R_1]^0 \quad (12.73)$$

Pentru  $n = 3$  rezultă:

$$[R_3] = \left( 1 - \frac{k_{2,3} \cdot e^{-k_{1,2} \cdot t} - k_{1,2} \cdot e^{-k_{2,3} \cdot t}}{k_{2,3} - k_{1,2}} \right) \cdot [R_1]^0, \quad (n = 3) \quad (12.74)$$

Ex.12.1. Să se reprezinte grafic concentrațiile reactantului, intermediarului de reacție și a produsului în funcție de timp pentru reacția:<sup>7</sup>  $R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3$  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?



**Fig. 12.5: Cinetica reacțiilor consecutive**

*Rezolvare:*

Se folosesc ecuațiile:  $k_1=3/40$ ;  $k_2=2/71$ ;  $R_0=1$ ;  $t \in [0, 150]$ ;  $R_3(t)=R_0-R_1(t)-R_2(t)$ .

$$R_1(t) = R_0 \cdot e^{-k_1 t}; \quad R_2(t) = R_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t});$$

iar graficul obținut este prezentat în fig. 12.5.

Punctul de maxim pentru concentrația lui  $R_2$  se obține din derivata I a concentrației:

$$\frac{d[R_2]}{dt} = R_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (k_2 \cdot e^{-k_2 t} - k_1 \cdot e^{-k_1 t}) = 0 \Rightarrow$$

$$k_1/k_2 = e^{(k_1 - k_2)t} \Rightarrow t_{2, \max} = \frac{\ln(k_1) - \ln(k_2)}{k_1 - k_2}$$

Înlocuind valorile lui  $k_2$  și  $k_1$  se obține  $t_{2, \max} = 20.911$  s; Înlocuind în expresia lui  $R_{2t}$  această valoare a lui  $t$ ,  $t_{2, \max}$ , se obține  $[R_2]_{\max} = 0.555$  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:

$$\begin{cases} t_{2,\max} = \frac{\ln(k_1) - \ln(k_2)}{k_1 - k_2} \\ R_{2,\max} = R_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t_{2,\max}} - e^{-k_2 \cdot t_{2,\max}}) \end{cases} \quad (12.75)$$

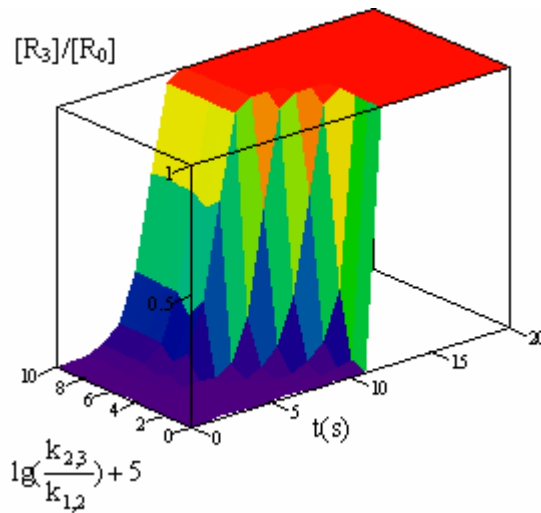
Sistemul (12.75) este foarte util în determinarea constantelor de viteză  $k_1$  și  $k_2$  din valorile determinate experimental  $t_{2,\max}$  și  $R_{2,\max}$  și valoarea concentrației inițiale  $R_0$ .

### 12.2.3.2. Etapa determinantă de viteză în reacții consecutive

Pornind de la expresia (12.74), să studiem dependența expresiei concentrației  $[R_3]$  în funcție de timp și de raportul  $k_{2,3}/k_{1,2}$ . Facem notația:  $K = k_{2,3}/k_{1,2}$ .

$$[R_3]/[R_1]_0 = 1 - \frac{k_{2,3} \cdot e^{-k_{1,2} \cdot t} - k_{1,2} \cdot e^{-k_{2,3} \cdot t}}{k_{2,3} - k_{1,2}} = 1 - e^{-k_{1,2} \cdot t} \cdot \left( 1 + \frac{1 - e^{-k_{1,2} \cdot t(K-1)}}{K-1} \right) \quad (12.76)$$

Reprezentând grafic (12.76) obținem fig. 12.6:



**Fig. 12.6 :** Dependența etapei determinante de viteză de raportul constantelor de viteză  $k_{2,3}/k_{1,2}$  exprimată prin formarea produsului final  $R_3$

Desenul a fost reprezentat pentru:

$$k_{1,2} = 1/2; K = (10^{j-5}, j = 0..10); t = (10^{i/2-1} - 1, i = 0..20).$$

Întotdeauna etapa determinantă de viteză este etapa lentă a mecanismului de reacție.

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*, aceasta fiind etapa care decurge cu viteza cea mai mică (constanta de viteză cea mai mică).

### 12.2.3.3. 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 12.69):

$$0 = -\frac{d[R_j]}{dt} = k_{j,j+1}[R_j] - k_{j-1,j}[R_{j-1}], j = 2, \dots, n-1 \quad (12.77)$$

sau:

$$\frac{k_{j,j+1}}{k_{j-1,j}} = \frac{[R_{j-1}]}{[R_j]}, j = 2, \dots, n-1 \quad (12.78)$$

Se folosește aproximația stării staționare cel mai eficient pentru situațiile când constantele de viteză ale reacțiilor consecutive sunt într-o ordine crescătoare:

$$k_{j-1,j} \leq k_{j,j+1}, j = 2, \dots, n-1 \quad (12.79)$$

astfel încât să nu se producă acumulări de intermediari.

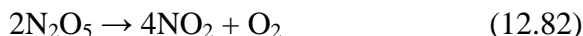
În acest caz se poate scrie că:

$$\frac{d[R_n]}{dt} = \kappa_{n-1,n}[R_{n-1}] = \dots = \kappa_{1,2}[R_1] \quad (12.80)$$

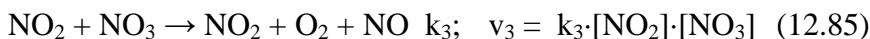
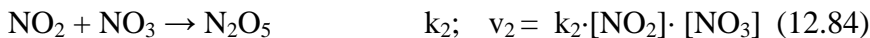
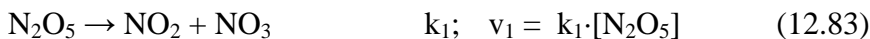
care prin integrare duce la:

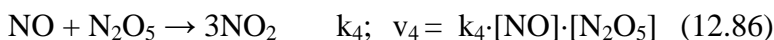
$$[R_n] = (1 - e^{-\kappa_{1,2}t}) \cdot [R_1]_0 \quad (12.81)$$

Ex.12.2. 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  $\text{NO}_3$  și  $\text{NO}$ .

(b) se scriu expresiile vitezelor nete de variație a concentrațiilor lor; acestea sunt:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] - k_4 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (12.87)$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - k_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] - k_3 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] \quad (12.88)$$

(c) se aplică aproximația stării staționare la acești intermediari:

$$0 = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_3]}{dt} \quad (12.89)$$

și rezultă ecuațiile:

$$k_3 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] = k_4 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (12.90)$$

$$k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = k_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] + k_3 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] \quad (12.91)$$

(d) se scot expresiile concentrațiilor intermediarilor:

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_2 + k_3} \cdot \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2]}, \quad [\text{NO}] = \frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{k_1}{k_2 + k_3} \quad (12.92)$$

(e) se scrie viteza netă de variație a concentrației lui  $\text{N}_2\text{O}_5$ :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - k_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] + k_4 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (12.93)$$

și se înlocuiesc concentrațiile obținute la aproximația stării staționare:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - k_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \cdot \frac{k_1}{k_2 + k_3} + k_3 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \cdot \frac{k_1}{k_2 + k_3} \quad (12.94)$$

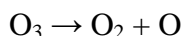
când se obține:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -2 \cdot \frac{k_1 \cdot k_2}{k_2 + k_3} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (12.95)$$

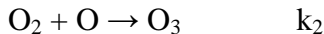
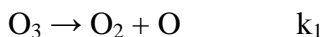
(f) se exprimă viteza de reacție împărțind viteza de variație a concentrației  $\text{N}_2\text{O}_5$  cu numărul de moli din ecuația stoichiometrică (2 moli) și ținând seama de semn:

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_2 + k_3} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (12.96)$$

Ex.12.3. Să se deducă legea de viteză pentru descompunerea ozonului, prin reacția în fază gazoasă:



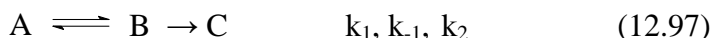
pe baza unui mecanism de tipul:



$$R: v = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [\text{O}_3]^2}{k_2 \cdot [\text{O}_2] + k_3 \cdot [\text{O}_3]}$$

#### 12.2.3.4. Reacții succesive de ordinul întâi cu prima etapă reversibilă

Există numeroase cazuri în care specia intermediară poate reforma reactantul de pornire:



Ecuațiile diferențiale ce definesc vitezele sunt în acest caz:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_{-1}[\text{B}] \quad (12.98)$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_2[\text{B}] - k_{-1}[\text{B}] \quad (12.99)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (12.100)$$

Dacă în amestecul inițial nu există intermediar B sau produs C de la început ecuațiile pot fi integrate, când se obține:

$$[A] = \frac{k_1[A]_0}{\gamma_2 - \gamma_3} \left[ \frac{\gamma_2 - k_2}{\gamma_2} e^{-\gamma_2 t} - \frac{\gamma_3 - k_2}{\gamma_3} e^{-\gamma_3 t} \right] \quad (12.101)$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{\gamma_2 - \gamma_3} \left[ e^{-\gamma_3 t} - e^{-\gamma_2 t} \right] \quad (12.102)$$

unde:  $\gamma_2 = (p + q)/2$ ;  $\gamma_3 = (p - q)/2$ ;  $p = k_1 + k_1 + k_2$ ;  $q = (p^2 - 4k_1k_2)^{1/2}$ .

Concentrația produsului final se obține din bilanțul global de concentrații.

Bilanțul de masă:

$$[A]^0 - [A] = [B] + [C] \quad (12.103)$$

Din bilanț rezultă:

$$[C] = [A]^0 - [A] - [B] \quad (12.104)$$

Se înlocuiește (12.101) și (12.102) în ecuația (12.104) și rezultă și concentrația produsului de reacție C.

#### 12.2.4. Reacții în preajma echilibrului. Relaxare

În preajma echilibrului, toate reacțiile urmează o cinetică de ordinul întâi în raport cu oricare dintre variabilele de transformare, care măsoară depărtarea de la echilibru.<sup>8</sup> Acest principiu constituie baza pentru determinarea vitezelor în cazul reacțiilor foarte rapide, prin așa numitele *metode de relaxare*. Ele implică o perturbare a sistemului aflat în stare de echilibru, prin modificarea bruscă a temperaturii, presiunii sau a câmpului electric.

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  $\alpha$ :

$$\sum_i \alpha_i R_i \rightarrow \sum_j \beta_j P_j, v_R = k_R \cdot \prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i} = k_R \cdot \Pi_i (\alpha_i \cdot (1-\alpha) \cdot (n/V))^{\gamma_i} \quad (12.105)$$

iar viteza de variație a reactantului  $R_i$  produsă prin reacția directă este:

$$v_{R_i} = -\alpha_i \cdot v_R = -\alpha_i \cdot k_R \cdot \Pi_i (\alpha_i \cdot (1-\alpha) \cdot (n/V))^{\gamma_i} \quad (12.106)$$

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  $\alpha$  este:

$$\sum_i \alpha_i R_i \leftarrow \sum_j \beta_j P_j, v_P = k_P \cdot \prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j} = k_P \cdot \Pi_j (\beta_j \cdot \alpha \cdot (n/V))^{\delta_j} \quad (12.107)$$

Viteza de producere a reactantului  $R_i$  din reacția inversă este:

$$v_{P_i} = v_P \cdot \alpha_i = \alpha_i \cdot k_P \cdot \Pi_j (\beta_j \cdot \alpha \cdot (n/V))^{\delta_j} \quad (12.108)$$

Viteza reacției directe (12.106) este  $v_{R_i} = -v_R \cdot \alpha_i$  iar viteza reacției inverse (12.108) este  $v_{P_j} = -v_P \cdot \beta_j$ .

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:

$$d[R_i] = d[R_i]_d + d[R_i]_i = -\alpha_i \cdot (n/V) \cdot d\alpha = (v_{P_i} + v_{R_i}) \cdot dt \quad (12.109)$$

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  $P_j$ :

$$-(n/V) \cdot d\alpha/dt = k_P \cdot \Pi_j (\beta_j \cdot \alpha \cdot (n/V))^{\delta_j} - k_R \cdot \Pi_i (\alpha_i \cdot (1-\alpha) \cdot (n/V))^{\gamma_i} \quad (12.110)$$

ecuație diferențială care descrie dependența avansului reacției  $\alpha$  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 (12.110) devine:

$$-d\alpha/dt = k_P \cdot \alpha - k_R \cdot (1 - \alpha) \quad (12.111)$$

care prin integrare și identificarea constantei la limită  $\alpha(0) = 0$ , duce la:

$$\alpha = \frac{k_R}{k_R + k_P} \left( 1 - e^{-(k_R + k_P)t} \right) \quad (12.112)$$

Prin trecere la limită  $\alpha(\infty) = \frac{k_R}{k_R + k_P}$ , care dă compoziția de echilibru.

La echilibru vitezele în cele două direcții sunt egale,  $v_R = v_P$ . Se definește:

$$K = \frac{\prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j}}{\prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i}} = \frac{k_R}{k_P} \quad (12.113)$$

numită constanta de echilibru a reacției. Pentru cazul (12.111), se poate verifica că avem:

$$K = \frac{\alpha(\infty)}{1 - \alpha(\infty)} = \frac{k_R}{k_P} \quad (12.114)$$

Ex.12.4. 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  $\alpha_i$  și  $\beta_j$  și ordinele de reacție  $\gamma_i$  și  $\delta_j$  ( $\alpha_i, \beta_j, \gamma_i, \delta_j$  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  $\varepsilon_i$  și  $\zeta_j$  și ordinele de reacție  $\sigma_i$  și  $\tau_j$  ( $\varepsilon_i, \zeta_j, \sigma_i, \tau_j$  pot fi și numere nule). Fie constantele de viteză pentru prima etapă

de reacție  $k_R$  și  $k_P$  și constantele de viteză pentru a doua etapă de reacție  $\varphi_P$  și  $\varphi_Q$ . Relația (12.118) aplicată în cele două cazuri duce la:

$$v_R=v_P: K_{RP} = \frac{\prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j}}{\prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i}} = \frac{k_R}{k_P}; \quad \omega_P = \omega_Q: K_{PQ} = \frac{\prod_{k \in K} [Q_k]^{\tau_k}}{\prod_{j \in J} [P_j]^{\sigma_j}} = \frac{\varphi_P}{\varphi_Q} \quad (12.115)$$

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:

$$\frac{\prod_{k \in K} [Q_k]^{\tau_k}}{\prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i}} \cdot \frac{\prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j}}{\prod_{j \in J} [P_j]^{\sigma_j}} \quad (12.116)$$

obținut din ridicarea concentrațiilor la ordinele de reacție va defini constanta globală. Se poate restrânge, când se obține (vezi 12.113):

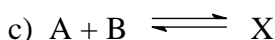
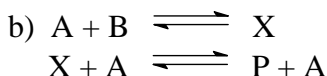
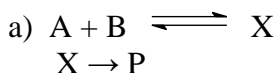
$$K_{RPQ} = \frac{\prod_{k \in K} [Q_k]^{\tau_k}}{\prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i}} \cdot \prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j - \sigma_j} = \frac{k_R}{k_P} \cdot \frac{\varphi_P}{\varphi_Q} = K_{RP} \cdot K_{PQ} \quad (12.117)$$

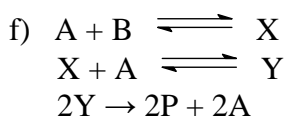
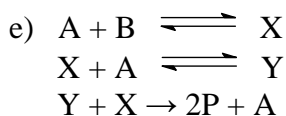
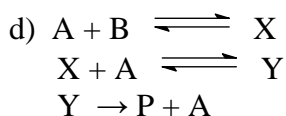
relație care se poate verifica ușor făcând  $K = \emptyset$ ,  $\sigma_j = 0$  și  $\varphi_P = \varphi_Q = 1$ .

Ex.12.5. Să se aplice raționamentul de la ex. 12.4. la seria de reacții:  $A + B \rightarrow C$ ;  $C + D \rightarrow 2P$ ;  $C + B \rightarrow D$ .

### 12.2.5. Cinetica reacțiilor cu preechilibru

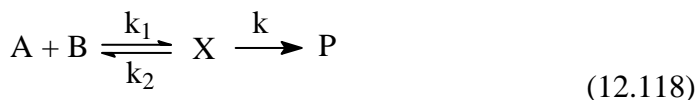
Reacțiile cu preechilibru se clasifică în funcție de complexitatea lor, astfel:





Dintre cele 6 cazuri amintite mai sus, se va încerca obținerea ecuației vitezei, precum și ecuația integrată a vitezei în primele trei cazuri, acestea fiind cele care apar frecvent la reacțiile redox în soluții.

a) Reacția în care se formează un singur intermediar de reacție din care rezultă produsul de reacție:



Această ecuație de reacție implică un *preechilibru*, adică starea în care un intermediar (X) este în echilibru cu reactanții.

*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:

$$k_1, k_2 \gg k \quad (12.119)$$

Se poate considera că A, B, și X sunt în echilibru și:

$$\frac{[X]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_2} = K = \frac{x}{ab} \quad (12.120)$$

unde a, b și x sunt concentrațiile compușilor A, B și respectiv X.

Se poate determina viteza de formare a lui P:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k \cdot x^n \quad (12.121)$$

unde n exprimă ordinul de reacție și p este concentrația lui P. Substituind x din ecuația (12.120) viteza de reacție ia forma:

$$\frac{dp}{dt} = kK^n (ab)^n \quad (12.122)$$

sau pentru un amestec stoechiometric al reactanților:

$$\frac{dp}{dt} = kK^n a^{2n} \quad (12.123)$$

După cum se poate observa, creșterea concentrației produsului p în unitatea de timp este urmată de un ordin de reacție mai mare în raport cu reactanții decât în raport cu compusul intermediar X.

Nici una din aceste ecuații nu poate fi integrată cât timp raportul  $dp/dt$  nu poate fi exprimat explicit ca funcție de  $x$ ,  $a$  și  $b$  (sau cel puțin  $a$  pentru amestecul stoechiometric inițial al reactanților). Concentrațiile alternative a cel puțin două specii ar trebui urmărite în funcție de timp, pentru a determina ordinul de reacție n, în una din modalitățile uzuale.

În multe situații compusul intermediar X este un complex colorat – precum și în unele reacții redox cu tiosulfat și la alți compuși cu sulf (cu  $Fe^{3+}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ;  $Cu^{2+}$ ) - care sunt potriviți pentru măsurători spectrofotometrice ale concentrației. Astfel interpretarea legii de viteză necesită substituția lui  $dp/dt$  cu  $dx/dt$ . Pentru acest lucru poate fi folosită *legea conservării maselor*:

$$a_0 = a + x + p \quad (12.124)$$

$$b_0 = b + x + p \quad (12.125)$$

Presupunând că A este component limitativ, următorul set de ecuații vor duce la legea de viteză dorită:

$$b = b_0 - a_0 + a \quad (12.126)$$

$$K = \frac{x}{a(b_0 - a_0 + a)} \quad (12.127)$$

$$a = -\frac{b_0 - a_0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{b_0 - a_0}{2}\right)^2 + \frac{x}{K}} \quad (12.128)$$

$$\frac{dp}{dt} + \frac{da}{dt} + \frac{dx}{dt} = 0 \quad (12.129)$$

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{K\sqrt{(b_0 - a_0)^2 + \frac{4x}{K}}} \frac{dx}{dt} \quad (12.130)$$

$$-\frac{dx}{dt} \left[ 1 + \frac{1}{K\sqrt{(b_0 - a_0)^2 + \frac{4x}{K}}} \right] = kx^n \quad (12.131)$$

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{\sqrt{K^2(b_0 - a_0)^2 + 4Kx}}{1 + \sqrt{K^2(b_0 - a_0)^2 + 4Kx}} kx^n \quad (12.132)$$

Se notează:  $\sqrt{x} = u$ , rezultă  $dx = 2u \, du$ ,  $du = \frac{dx}{2\sqrt{x}}$ .

$$-\frac{du}{dt} = \frac{2\sqrt{K}}{1 + 2u\sqrt{K}} \cdot u^{2n} \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{K}} \int_{u_0}^u \frac{du}{u^{2n}} - 2 \int_{u_0}^u \frac{du}{u^{(2n-1)}} = kt \quad (12.133)$$

Se obține astfel *forma integrată a ecuației vitezei de reacție* (exprimarea prin X):

$$\frac{1}{(2n-1)\sqrt{K} \cdot x^{n-0.5}} + \frac{1}{(n-1)x^{n-1}} = \frac{1}{(2n-1)\sqrt{K} \cdot x_0^{n-0.5}} + \frac{1}{(n-1)x_0^{n-1}} + kt \quad (12.134)$$

Există câteva *situații limită* care se vor studia în cele ce urmează:

1)  $b_0 = a_0$ , concentrațiile inițiale sunt egale. Ecuația (12.132) se simplifică:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{2\sqrt{K}}{1 + 2\sqrt{Kx}} kx^{(n+0,5)} \quad (12.135)$$

2)  $\sqrt{K^2(b_0 - a_0) + 4Kx} \gg 1$ . Pentru un exces de  $b_0$  sau valori mari ale lui  $K$ , legea de viteză are o formă simplă, ordinul de reacție în raport cu  $x$  este la fel ca în ecuația (12.135) dată mai sus.

3)  $\sqrt{K^2(b_0 - a_0) + 4Kx} \ll 1$ . La concentrații scăzute ale  $X$  și/sau valori scăzute ale  $K$ :

$$-\frac{dx}{dt} = \sqrt{K^2(b_0 - a_0) + 4Kx} \cdot kx^n \quad (12.136)$$

Pentru amestecul stoechiometric ordinul reacției raportat la  $x$  este de 0.5 ori mai mare decât cel cerut de ecuația (12.35), când se raportează la produsul  $P$ :

$$-\frac{dx}{dt} = 2\sqrt{K} \cdot kx^{(n+0.5)} \quad (12.137)$$

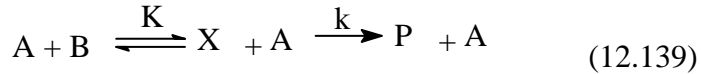
Forma liniară a ecuației (12.133) poate fi folosită pentru a găsi ordinul  $n$  al reacției:

$$\ln\left(-\frac{dx}{dt}\right) + \ln(1 + 2\sqrt{Kx}) = \ln(2k\sqrt{K}) + (n + 0,5) \ln x \quad (12.138)$$

Reprezentând grafic  $\ln\left(-\frac{dx}{dt}\right) + \ln(1 + 2\sqrt{Kx})$  în funcție de  $\ln x$  se obține o dreaptă cu o pantă de  $(n+0,5)$ . Reprezentând grafic logaritmul vitezei în funcție de logaritmul concentrației rezultă o dreaptă numai la concentrații scăzute ale lui  $X$  și/sau valori scăzute ale constantei de echilibru  $K$ , când primul termen al părții stângi al ecuației (12.138) este considerat a fi neglijabil. În acest caz ordonata la origine este  $\ln(2k\sqrt{K})$  în loc de  $\ln k$ .

La concentrații scăzute, pentru descompunerea mononucleară a complexului intermediar, ordinul de reacție observat va fi 1,5 în loc de 1, în timp ce pentru reacția bimoleculară va fi 2,5, în loc de 2, după cum cere ecuația (12.135).

b) Reactantul catalizează reacția:



Legea de viteză a unor astfel de *reacții autocatalizate* este:

$$\frac{dp}{dt} = kax \quad (12.140)$$

cu trei variabile ale concentrației,  $p$ ,  $a$  și  $x$ . Substituind concentrația  $a$  și  $dp/dt$  ca funcții ale lui  $x$ , din ecuațiile (12.128), (12.129) și (12.130), în ecuația (12.140) rezultă:

$$-\frac{dx}{dt} = \left[ \frac{-(b_0 - a_0)\sqrt{K^2(b_0 - a_0)^2 + 4Kx} + K(b_0 - a_0)^2 + 4x}{1 + \sqrt{K^2(b_0 - a_0)^2 + 4Kx}} \right] \frac{k}{2} x \quad (12.141)$$

La concentrații inițiale egale ale lui A și B, ecuația (12.141) se simplifică:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{2kx^2}{1 + 2\sqrt{Kx}} \quad (12.142)$$

sau în forma liniară:

$$\ln\left(-\frac{dx}{dt}\right) + \ln(1 + 2\sqrt{Kx}) = \ln(2k) + 2\ln x \quad (12.143)$$

Ecuațiile (12.142) și (12.143) sunt similare ecuațiilor (12.133) și (12.138), în afară de factorul care lipsește  $\sqrt{K}$  și a ordinului de reacție 2 în loc de  $n + 0,5$  ale complexului intermediar, 1,5 pentru reacții monomoleculare sau 2,5 pentru reacții bimoleculare.

La concentrații  $x$  mari ale intermediarului, sau o constantă mare de formare  $K$ , ordinul de reacție este 1,5:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k}{\sqrt{K}} x^{1.5} \quad (12.144)$$

în timp ce la valori scăzute ale  $x$ , ordinul de reacție  $n$  ajunge la 2:

$$-\frac{dx}{dt} = 2kx^2 \quad (12.145)$$

La un exces de B, legea de viteză ia forma:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k}{1 + Kb_0} x^2 \quad (12.146)$$

iar la exces de A ecuația ia forma:

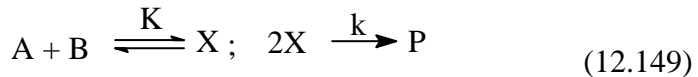
$$-\frac{dx}{dt} = \frac{Ka_0^2 k}{1 + Ka_0} x \quad (12.147)$$

sau, scriind  $k' = \frac{Ka_0^2 k}{1 + Ka_0}$ , ordinul de reacție pentru  $x$  este 1:

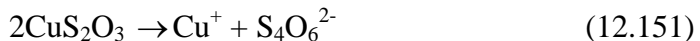
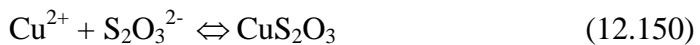
$$-\frac{dx}{dt} = k' x \quad (12.148)$$

Pentru acest mecanism, ordinul de reacție se poate schimba de la 1, în exces de A la 2, în exces de B, sau la concentrații inițiale scăzute ale A și B. La concentrații mari ale reactanților aflați într-un amestec stoechiometric, ordinul de reacție este 1,5.

c) *Reacția de tipul:*



În cazul reacției redox  $Cu^{2+}$  cu ioni tiosulfat posibilul mecanism de reacție este:



*Legea de viteză a reacției*, exprimată în raport cu produsul de reacție, este:

$$\frac{dp}{dt} = kx^2 \quad (12.152)$$

Substituind pe  $a$  și  $dp/dt$  ca funcții ale lui  $x$ , din ecuațiile (12.128), (12.129) și (12.130) în ecuația (12.152), rezultă:

$$-\frac{dx}{dt} = \left[ \frac{\sqrt{K^2(b_0 - a_0)^2 + 4Kx}}{1 + \sqrt{K^2(b_0 - a_0)^2 + 4Kx}} \right] kx^2 \quad (12.153)$$

Există câteva *situații limită* care se vor studia în cele ce urmează:

1)  $b_0 = a_0$ , concentrațiile inițiale sunt egale. Ecuația (12.153) se simplifică:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{2\sqrt{Kx}}{1 + 2\sqrt{Kx}} kx^2 \quad (12.154)$$

Forma liniară a ecuației (12.154) poate fi folosită pentru a găsi ordinul  $n$  al reacției:

$$\ln\left(-\frac{dx}{dt}\right) + \ln(1 + 2\sqrt{Kx}) = \ln(2k\sqrt{K}) + 2,5 \ln x \quad (12.155)$$

Reprezentând grafic  $\ln\left(-\frac{dx}{dt}\right) + \ln(1 + 2\sqrt{Kx})$  în funcție de  $\ln x$  se obține

o dreaptă cu o pantă de 2,5.

2)  $\sqrt{K^2(b_0 - a_0)^2 + 4Kx} \gg 1$ . Pentru un exces de  $b_0$  sau valori mari ale lui  $K$ , legea de viteză are o formă simplă, ordinul de reacție în raport cu  $x$  este 2, la fel ca în ecuația (12.154) dată mai sus.

3)  $\sqrt{K^2(b_0 - a_0)^2 + 4Kx} \ll 1$ . La concentrații scăzute ale  $X$  și/sau valori scăzute ale  $K$ :

$$-\frac{dx}{dt} = \sqrt{K^2(b_0 - a_0)^2 + 4Kx} \cdot kx^2 \quad (12.156)$$

Pentru amestecul stoechiometric ordinul reacției raportat la  $x$  este de 0,5 ori mai mare decât cel cerut de ecuația (12.152), când se raportează la produsul  $P$ :

$$-\frac{dx}{dt} = 2\sqrt{Kx} \cdot kx^2 \quad (12.157)$$

Forma ecuației (12.157) se utilizează pentru a calcula ordinul de reacție:

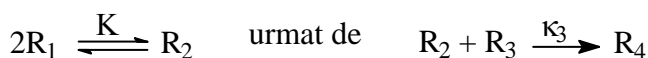
$$\ln\left(-\frac{dx}{dt}\right) = \ln 2k\sqrt{K} + 2,5 \ln x \quad (12.158)$$

Reprezentând grafic  $\ln\left(-\frac{dx}{dt}\right)$  în funcție de  $\ln x$  se obține o dreaptă cu o

pantă de 2,5.

Pentru acest mecanism, ordinul de reacție se poate schimba de la 2 în cazul unor concentrații mari, la 2,5 pentru concentrații inițiale scăzute ale A și B.

Ex.12.4. Să se studieze mecanismul cu preechilibru:



Să se scrie ecuația de viteză.

$$R: \frac{d[R_4]}{dt} = k_3 \cdot K \cdot [R_1]^2 \cdot [R_2].$$

## Referințe

<sup>1</sup> Bâldea I., *Cinetică Chimică și Mecanisme de reacție. Baze teoretice și Aplicații*, Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2002, pg. 399.

<sup>2</sup> Benson S.W., *J. Chem. Phys.*, 20, 1605, 1952.

<sup>3</sup> Ungureșan Mihaela-Ligia, Jantschi L., Gligor Delia Maria, *Aplicații Educaționale de Chimie pe Calculator*, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca, ISBN 973-713-031-6, 2004, pg. 247.

<sup>4</sup> Ball David W., *Kinetics of Consecutive Reactions: First Reaction, First-Order; Second Reaction, Zero Order*, *J. Chem. Ed.*, 75, 1998, p. 917.

<sup>5</sup> Kay G., *Bateman Equations Simplified for Computer Usage*, *J. Chem. Ed.*, 65, 1988, p. 970.

---

<sup>6</sup> Benson S.W., *Kinetics of Consecutive Reactions*, J. Chem. Phys., 20, 1952, p. 1605.

<sup>7</sup> Lysenko A. P., Plyrusnin V. G., Zhur. Fiz. Khim, 32, 1958, p. 1074.

<sup>8</sup> Eigen M., Discuss. Faraday Soc., 17, 1954, p. 194.

<sup>9</sup> Niac G., *Some Problems of Preequilibrium Kinetics*, Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia, XLI, 1, 1996, p.3-8.

## 13. CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIILOR CHIMICE CATALIZATE

La modul cel mai general, catalizatorul este un agent care modifică viteza reacției chimice fără să afecteze echilibrul chimic. Catalizatorul este o substanță străină reacției care modifică viteza de reacție, afectând atât reacția directă cât și pe cea inversă. Are următoarele caracteristici:

- e o specie a cărei intervenție în sistemul chimic de reacție duce la o modificare a mecanismului reacției; reacția decurgând pe o cale de energie mai mică decât reacția analogă necatalizată;
- prezența lui în sistem elimină sau reduce restricțiile sterice, geometrice, mecanic-cuantice, etc. impuse reacției.
- Există cataliză:
  - omogenă – catalizatorul și reactanții se află în aceeași fază fluidă;
  - eterogenă – catalizatorul solid și reactanții în fază fluidă.

Notații: C – catalizator; R – reactanți; P – produși; S – substrat.

Mecanismele catalitice depind în mare măsură de natura reacției și a catalizatorului.

### 13.1. Cataliza omogenă

În cazul catalizei omogene, catalizatorul și reactanții se găsesc în aceeași fază, iar catalizatorul participă direct la mecanismul de reacție.<sup>1</sup>

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*.

Astfel, *cataliza acidă Brønsted* reprezintă transferul unui proton către substratul S de la un acid HA:



Acest proces este procesul primar în solvoliza esterilor<sup>2,3</sup>, tautomeria ceto-enolică și inversia zaharozei.

*Cataliza bazică Brønsted* reprezintă transferul unui ion de hidrogen de la substratul S la o bază B:

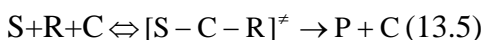


Această reacție este etapa primară în izomerizarea și halogenarea compușilor organici, precum și la reacțiile Claisen și aldolice.

### 13.1.1. Mecanisme generale în cataliza omogenă

#### a) Ciocnire trimoleculară

Reacția are loc într-o singură etapă:



Mecanismul este foarte rar întâlnit,

reacția este de ordin  $n=3$ ;  $n_C = n_R = n_S = 1$ .

$$v = k [S] [R] [C] \quad (13.6)$$

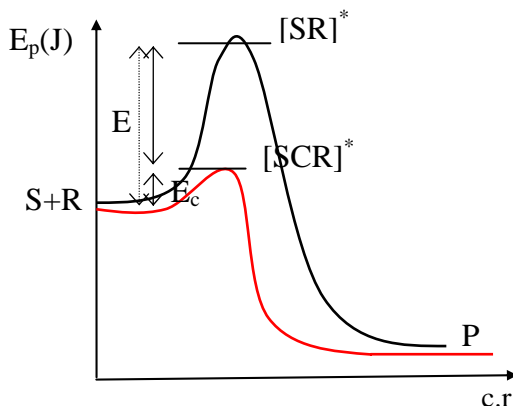
Ex.: schimb izotopic, în soluții:



#### b) Succesiune de ciocniri bimoleculare, 2 etape

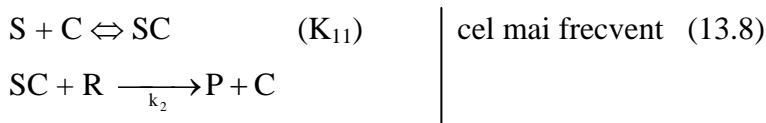
Exemple:

- cataliza prin acizi și baze la formarea amidelor, hidroliza esterilor;
- cataliza în reacții de condensare în chimia organică;



**Fig. 13.1: Diagrama energie potențială = f(coord. de reacție)**

- cataliza cu ioni metalici complecși;
- reacții redox anorganice cu oxidanți ce conțin O<sub>2</sub>;
- cataliza enzimatică; model pentru cataliza eterogenă.



$$v = + \frac{d[P]}{dt} = k_2[R][SC] \quad (13.9)$$

$$\frac{d[SC]}{dt} = 0 \quad (\text{aproximația stării staționare}) \quad (13.10)$$

$$0 = k_1[S][C]^0 - k_{-1}[S][SC] - k_{-1}[SC] - k_2[SC][R] \quad (13.11)$$

Din ecuația (13.11) rezultă concentrația intermediarului de reacție;

$$[SC] = \frac{k_1[S][C]^0[R]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2[R]} \quad (13.12)$$

precum și viteza de reacție:

$$v = \frac{k_1 k_2 [S][R][C]^0}{k_1[S] + k_{-1} + k_2[R]} \quad (13.13)$$

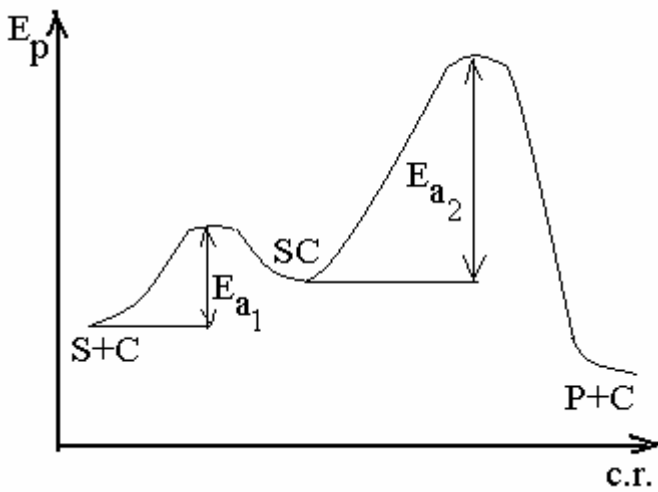
Se observă că ordinele parțiale de reacție conform ecuației (13.13) sunt după cum urmează:

$$\begin{array}{l} n_R = [0, 1]; n_S = [0, 1]; n_C = 1 \\ n_C > n_R, n_S \end{array} \quad \left| \quad n = [1, 3] \quad (13.14) \right.$$

Catalizatorii apar în expresia vitezei la o putere mai mare sau egală decât coeficienții stoechiometrici în bilanțul general de masă.

A. Caz limită: Rapid  $\rightarrow$  Lent;  $k_1, k_{-1} \gg k_2$

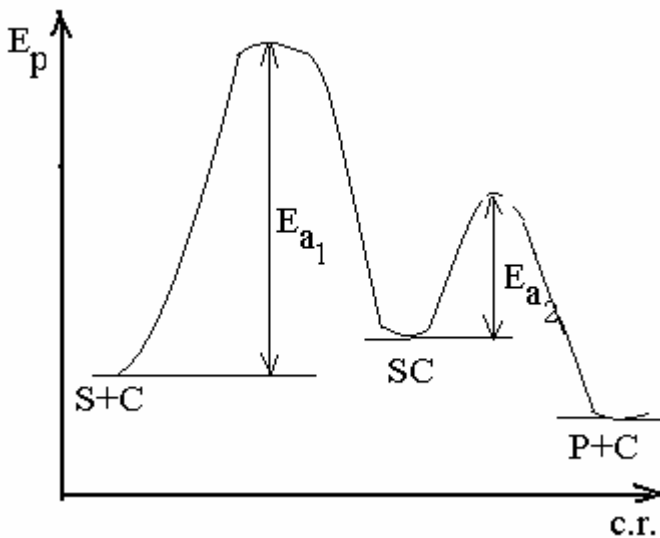
Intermediarul SC este un intermediar stabil inactiv, de tip Arrhenius.



RAPID	LENT
$k \uparrow$	$k \downarrow$
$E \downarrow$	$E \uparrow$

Fig. 13.2. Reprezentarea grafică a cineticii unei reacții rapide catalizate urmată de una lentă

B. Caz limită: Lent  $\rightarrow$  Rapid;  $k_1, k_{-1} \ll k_2$



LENT	RAPID
$k \downarrow$	$k \uparrow$
$E \uparrow$	$E \downarrow$

Fig. 13.3: Reprezentarea grafică a cineticii unei reacții catalizate lente urmată de una rapidă

Intermediarul SC este un intermediar activ, instabil, rezultă că este de tip Van't Hoff.

Care vor fi ordinele parțiale de reacție în cele două cazuri limită de mai sus?

### 13.2. Cataliza enzimatică

Enzimele sunt macromolecule de origine organică, au o grupare proteică și una prostetică, au masa moleculară foarte mare:  $10^5 - 10^6$  g/mol; lanțul enzimatic este foarte lung, înfășurat sub formă de ghem:  $10^{-8}$  m (10nm).

Enzimele sunt sintetizate în celulele vii și catalizează aceste celule; fiind catalizatorii cei mai eficienți la ora actuală.

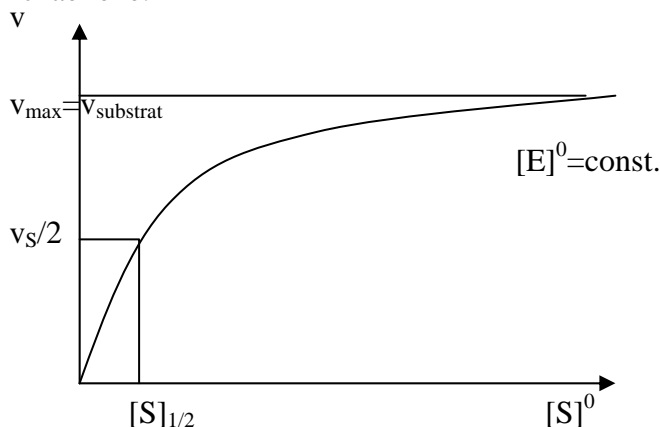
Caracteristicile enzimelor sunt:

- eficiență foarte mare (nici un catalizator industrial nu va ajunge la eficiența enzimei), reacțiile fiind foarte rapide; nr. de ciclu (de câte ori se repetă ciclul catalitic în timp) =  $10^7 - 10^{10}$  pe când la reacții obișnuite, nr. ciclu =  $10^2$ ;
- reacțiile catalizate de enzime se produc în mediu apos, la temperaturi obișnuite,  $T = 300K$ ;
- activitate mare chiar și la concentrații mici ( $10^{-8} - 10^{-10}$  mol/l), chiar și substratul fiind în cantități mici;
- selectivitate foarte mare, mergând până la discriminarea stereoizomerilor (izomeri optici). Specificitatea enzimelor poate fi comparată cu modelul key-lock (cheie-broască).

#### 13.2.1. Cinetica de stare staționară

Cele mai multe cazuri au fost studiate pentru concentrații foarte mici de  $10^{-10} - 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup> de enzimă  $[E]^0$  și  $10^{-6} - 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> de substrat  $[S]^0$ .

Există și devieri de la reprezentarea grafică din fig. 13.4, înseamnă că vom avea comportări ne-michaeliene.



**Fig. 13.4: Reprezentarea schematică a vitezelor inițiale în funcție de [S] la [E]=conc.**

### 13.2.2. Mecanismul Michaelis – Menten

Mecanismul Michaelis – Menten<sup>4</sup> funcționează după schema:



și se aplică frecvent la cataliza enzimatică (E este enzima, S este substratul, P cumulează produșii obținuți în urma acțiunii enzimei).

Viteza unei reacții catalizate enzimatic<sup>5</sup> depinde de concentrația enzimei E chiar dacă enzima nu suferă o schimbare netă (se regăsește în produșii de reacție).

Aplicând aproximația stării staționare:

$$\frac{d[SE]}{dt} = k_1[E] \cdot [S] - k_{-1}[SE] - k_2[SE] = 0 \quad (13.17)$$

Bilanțul masic pentru E:

$$[E]^0 = [SE] + [E], \text{ rezultă } [E] = [E]^0 - [SE] \quad (13.18)$$

Se obține expresia lui [SE]:

$$[SE] = \frac{\kappa_1[S][E]^0}{k_1[S] + \kappa_{-1} + \kappa_2} \quad (13.19)$$

Viteza de formare a lui P este dată de:

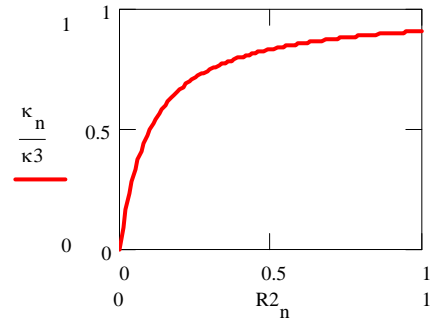
$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_3 \cdot [SE] = \frac{\kappa_2[S][E]^0}{[S] + \frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{\kappa_1}} \quad (13.20)$$

unde:

$$K_M = \frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{\kappa_1} \quad (13.21)$$

se numește *constanta Michaelis*.

Dependența constantei k de raportul  $[R_2]/K_M$  este redată în fig. 13.5. De obicei cantitatea de enzimă este mult mai mică decât cantitatea de substrat așa încât avem:  $[S]$  f. mici, dependența liniară de pe grafic;  $[S]$  = f.mari,  $r_{\max}$ .



**Fig. 13.5: Constanta de viteză în mecanismul Michaelis-Menten**

### 13.2.3. Determinarea experimentală a lui $k_M$ și $k_2$

Determinarea experimentală a lui  $k_M$  și  $k_2$  se face din măsurători  $v = f([S])$ . Linearizăm ecuația după Lineweaver – Burk:  $1/v = f(1/[S])$ , de unde rezultă  $k_M$  și  $k_2$ .

$$1/v = \frac{[S]}{k_2[S][E]^0} + \frac{k_M}{k_2[S][E]^0} = \frac{1}{k_2[E]^0} + \frac{k_M}{k_2[E]^0} \cdot \frac{1}{[S]} \quad (13.22)$$

$$1/v = 1/v_{\max} + \frac{k_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} \quad (13.23)$$

$$v_{\max} = k_2[E]^0; \quad \text{tg} \alpha = k_M/v_{\max} \quad (13.24)$$

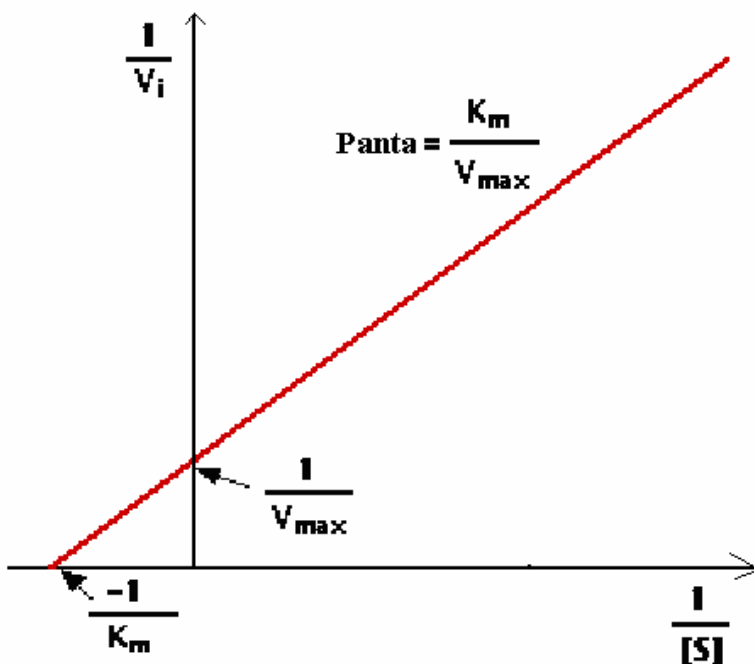


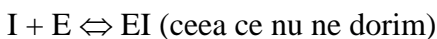
Fig. 13.6: Linearizarea Lineweaver –Burk

$k_2$  este „număr turnover”, arată de câte ori efectuează enzima un ciclu catalitic (legare, formare, eliminare produs) într-un minut.

#### 13.2.4. Inhibarea reacțiilor catalitice enzimatiche

Inhibitorii sunt cu structură asemănătoare cu substratul, produsul se acumulează foarte mult iar viteza reacțiilor enzimatiche scade în prezența inhibitorilor.

Inhibarea competitivă – inhibitorul se leagă la un centru activ al enzimei, acesta nemaifiind disponibil pentru legarea substratului, elimină centrul activ.



Inhibarea necompetitivă – I se leagă în altă parte a enzimei modificând structura și modifică activitatea enzimei

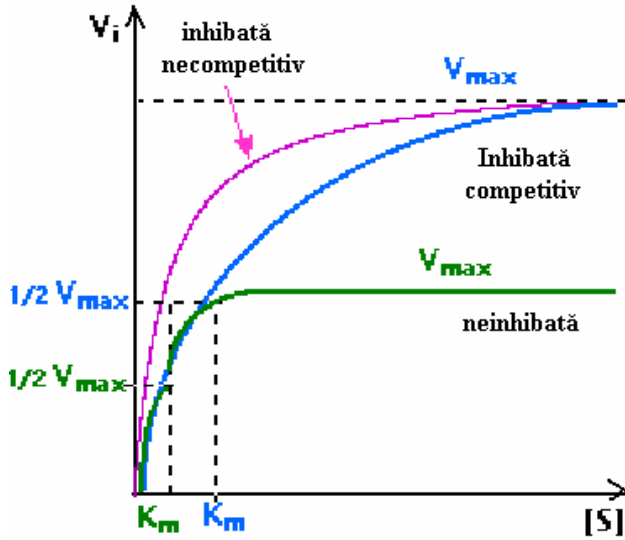


Fig. 13.7: Cinetica reacțiilor inhibitate

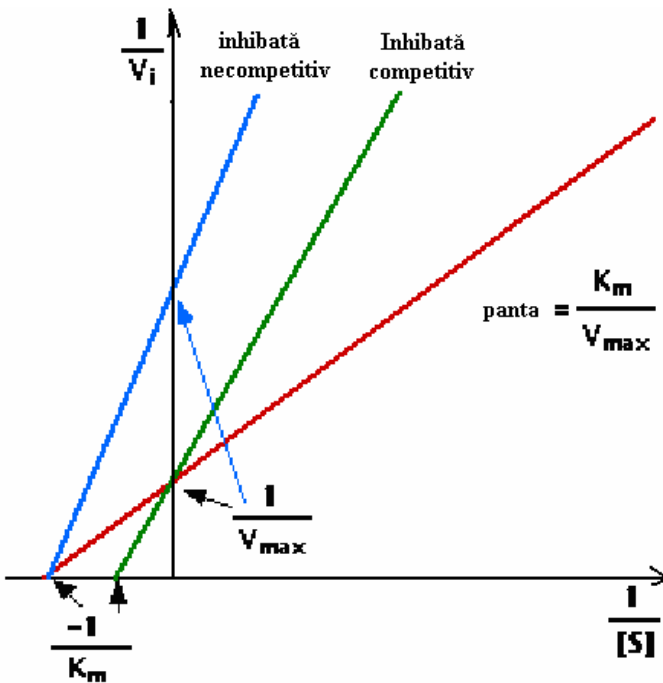
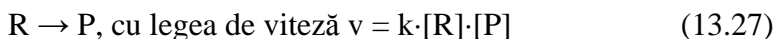


Fig. 13.8: Linearizarea Lineweaver –Burk

### 13.3. Autocataliza

Fenomenul de *autocataliză* reprezintă accelerarea unei reacții datorită produșilor ei.<sup>6,7</sup>

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 (13.27) în care participă o moleculă de R pentru a forma o moleculă de P; în acest caz, legea de viteză se scrie astfel:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k \cdot [R] \cdot [P] = k \cdot ([R]_0 + [P]_0 - [P]) \cdot [P] \quad (13.28)$$

care integrată duce la:

$$C = \frac{1}{[R]_0 + [P]_0} \cdot \ln \frac{[P]}{[R]_0 + [P]_0 - [P]} - k \cdot t \quad (13.29)$$

Rezolvând constanta de integrare din condițiile inițiale obținem:

$$\ln \frac{[P]_0}{[R]_0} = \ln \frac{[P]}{[R]_0 + [P]_0 - [P]} - k \cdot ([R]_0 + [P]_0) \cdot t \quad (13.30)$$

sau:

$$\frac{[P]}{[R]_0 + [P]_0 - [P]} = \frac{[P]_0}{[R]_0} \cdot e^{k \cdot ([R]_0 + [P]_0) \cdot t} \quad (13.31)$$

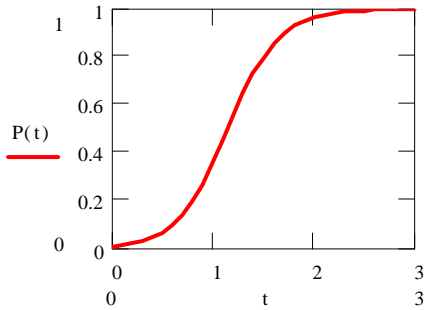
de unde:

$$[P] \cdot \left(1 + \frac{[P]_0}{[R]_0} \cdot e^{k \cdot ([R]_0 + [P]_0) \cdot t}\right) = ([R]_0 + [P]_0) \cdot \frac{[P]_0}{[R]_0} \cdot e^{k \cdot ([R]_0 + [P]_0) \cdot t} \quad (13.32)$$

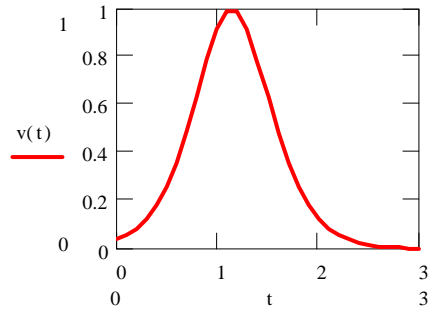
Ecuția (13.32) ne permite să obținem concentrația [P]:

$$[P] = [P]_0 \cdot \frac{[R]_0 + [P]_0}{[R]_0 \cdot e^{-k \cdot ([R]_0 + [P]_0) \cdot t} + [P]_0} \quad (13.33)$$

Ecuția (13.33) este reprezentată grafic în fig. 13.9, pentru  $[P]_0 = 0.1$ ,  $[R]_0 = 0.99$ ,  $k = 4$ . Viteza reacției se obține prin derivarea ecuației (13.33), folosind



**Fig. 13.9: Variația concentrației de produs într-o reacție autocatalitică**



**Fig. 13.10: Viteza de variație a concentrației de produs de reacție într-o reacție autocatalitică**

ecuația (13.28).

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 fig. 13.10.

Ex.13.1. După cât timp viteza unei reacții autocatalitice este maximă?

$$R: \ln([R]_0/[P]_0)/(k \cdot ([R]_0 + [P]_0)) = 1,148 \text{ s.}$$

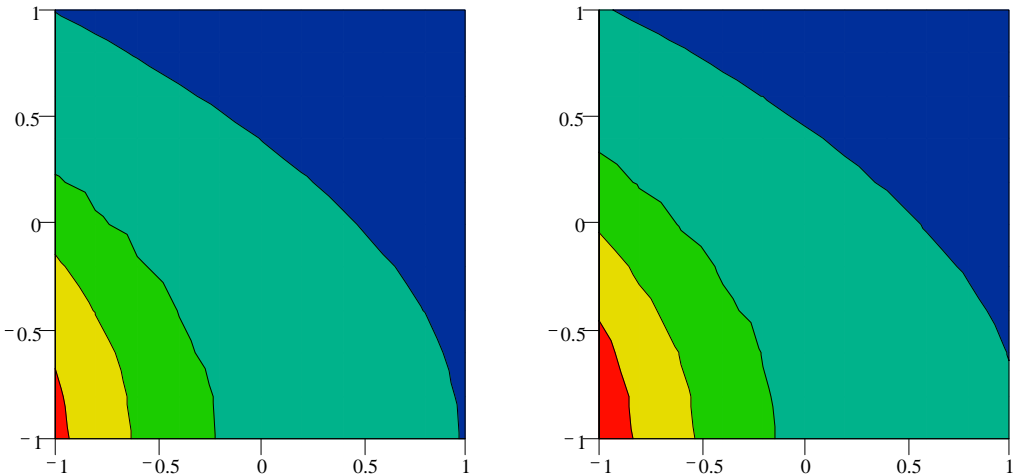
Importanța industrială a autocatalizei este semnificativă. Astfel, autocataliza apare în reacțiile de oxidare. În aceste cazuri, studiul autocatalizei permite maximizarea vitezei de reacție prin asigurarea continuă a concentrațiilor optime de reactant și de produs (proces industriale automatizate).

### 13.4. Reacții oscilante

O consecință a autocatalizei o reprezintă posibilitatea de a varia concentrațiile reactanților, intermediarilor și produșilor periodic, în spațiu și timp.

Fig. 13.11 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.

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.



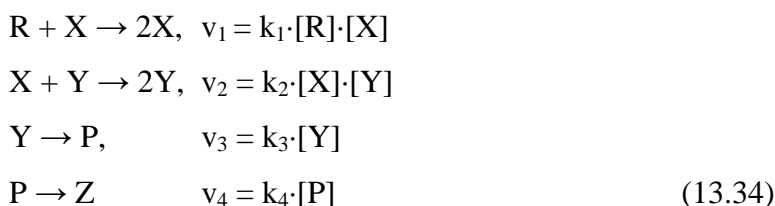
**Fig. 13.11: Gradientul de concentrație într-o reacție oscilantă**  
(a) la momentul  $t$ , (b) la momentul  $t + \Delta t$

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.

### 13.4.1. Modelul Lotka – Volterra de oscilație autocatalitică

A. Lotka<sup>8</sup> a propus pentru prima dată un mecanism de reacție complexă în fază omogenă care manifestă oscilații amortizate. Zece ani mai târziu, în lucrarea sa<sup>9</sup>, 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, (13.34d), reprezintă un proces de extracție a produsului de reacție P, iar etapele (13.34a) și (13.34b) 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:

$$\frac{d[X]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [R] \cdot [X] - k_2 \cdot [X] \cdot [Y] \quad (13.35)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = v_2 - v_3 = k_2 \cdot [X] \cdot [Y] - k_3 \cdot [Y] \quad (13.36)$$

Ecuațiile (13.35) și (13.36) 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 (13.35) și (13.37) devin:

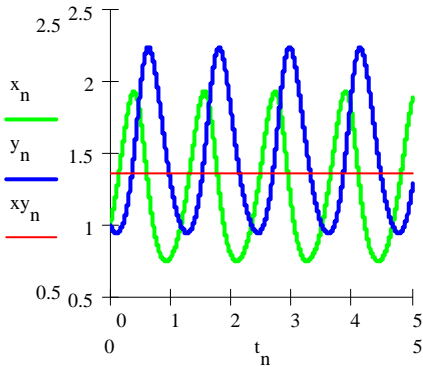
$$x_{n+1} = x_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot x_n \cdot (k_1 \cdot [R] - k_2 \cdot y_n) \quad (13.37)$$

$$y_{n+1} = y_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot y_n \cdot (k_2 \cdot x_n - k_3) \quad (13.38)$$

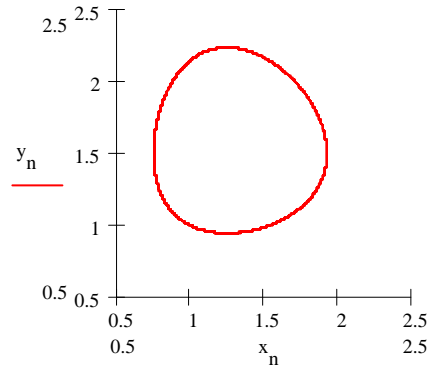
Cu valorile numerice:

$$x_0 = [X]_0 = 1, y_0 = [Y]_0 = 1, k_1 = 3, k_2 = 4, k_3 = 5, [R] = 2 \quad (13.39)$$

se pot genera șirurile numerice  $(x_n)_{n \geq 0}$  și  $(y_n)_{n \geq 0}$  corespunzătoare șirului temporal  $(t_n)_{n \geq 0}$ .



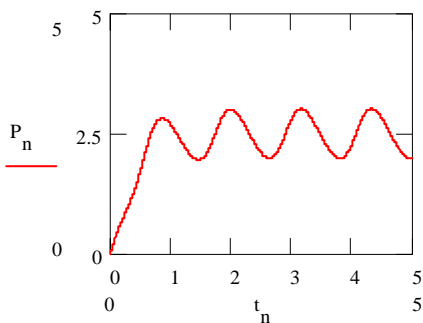
**Fig. 13.12: Oscilațiile intermediarilor în mecanismul L-V**



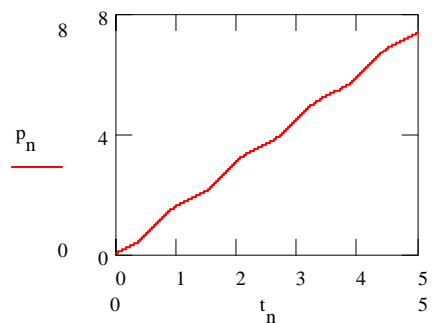
**Fig. 13.13: Traiectoria de variație  $([X],[Y])$  în mecanismul L-V**

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  $n = 0,1..5 \cdot 10^5$  se obțin următoarele reprezentări (fig. 13.12, fig. 13.13) pentru concentrațiile intermediarilor  $[X] = (x_n)_{n \geq 0}$  și  $[Y] = (y_n)_{n \geq 0}$ :

Concentrația de produs de reacție  $[P]$  evoluează în timp prin  $P_n$  în fig. 13.14 (s-a folosit ecuația 13.34c și 13.34d, luând  $k_4 = 3$ ).



**Fig. 13.14: Variația concentrației de produs în mecanismul L-V**



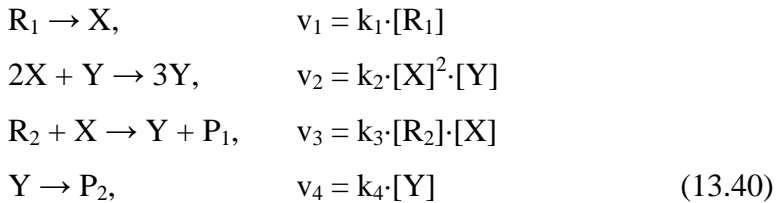
**Fig. 13.15: Acumularea de produs în mecanismul L-V**

Efectuând regresia după concentrația [P] în funcție de timp rezultată din ecuația (13.34c) și reprezentată prin  $p_n$  în fig. 13.15, 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  $M([Y]) = 1,263$ .

### 13.4.2. 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:

$$\frac{d[X]}{dt} = v_1 - 2 \cdot v_2 - v_3 = k_1 \cdot [R_1] - 2 \cdot k_2 \cdot [X]^2 \cdot [Y] - k_3 \cdot [R_2] \cdot [X] \quad (13.41)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = 2 \cdot v_2 + v_3 - v_4 = 2 \cdot k_2 \cdot [X]^2 \cdot [Y] + k_3 \cdot [R_2] \cdot [X] - k_4 \cdot [Y] \quad (13.42)$$

Ecuațiile (13.41) și (13.42) 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 (13.41; 13.42) astfel:

$$x_{n+1} = x_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot (k_1 \cdot [R_1] - x_n \cdot (2 \cdot k_2 \cdot x_n \cdot y_n + k_3 \cdot [R_2])) \quad (13.43)$$

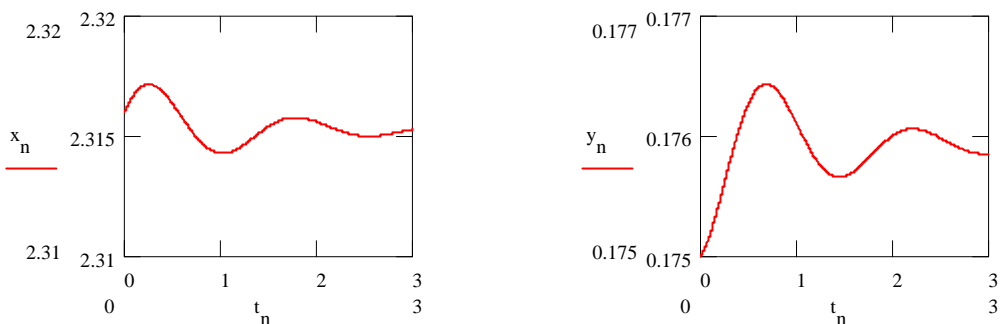
$$y_{n+1} = y_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot (x_n \cdot (2 \cdot k_2 \cdot x_n \cdot y_n + k_3 \cdot [R_2]) - k_4 \cdot y_n) \quad (13.44)$$

Cu valorile numerice:

$$x_0 = 0, y_0 = 1, k_1 = 3, k_2 = 4, k_3 = 5, k_4 = 7, [R_1] = 2, [R_2] = 2 \quad (13.45)$$

se pot genera șirurile numerice  $(x_n)_{n \geq 0}$  și  $(y_n)_{n \geq 0}$  corespunzătoare șirului temporal  $(t_n)_{n \geq 0}$ .

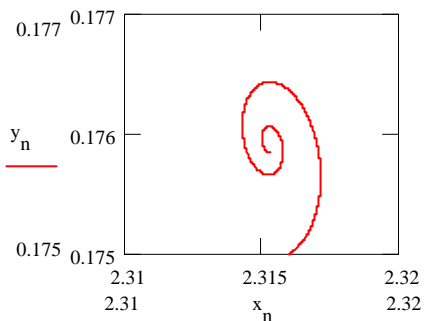
Considerând șirul  $t_n = n/100000$  cu  $n = 0, 1, \dots, 300000$  se obțin reprezentările din fig. 13.16 pentru concentrațiile intermediarilor  $[X] = (x_n)_{n \geq 0}$  și  $[Y] = (y_n)_{n \geq 0}$ :



**Fig. 13.16: Oscilații amortizate în reacții chimice**  
(a) concentrația intermediarului X, (b) concentrația intermediarului Y

Fig. 13.16 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.

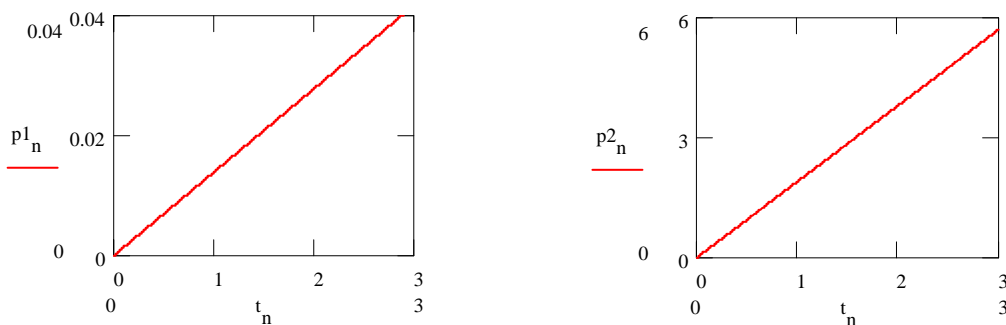
Același lucru îl arată și graficul care reprezintă concentrația de intermediar [Y] în funcție de concentrația de intermediar



**Fig. 13.17: Traectoria de oscilație amortizată ([X],[Y])**

[X] din fig. 13.17.

Valorile obținute pentru concentrațiile de echilibru sunt  $[X] = 2,315$  și  $[Y] = 0,176$  iar raportul de echilibru este  $[X]/[Y] = 13,53$ .

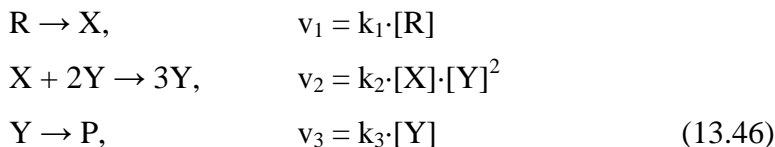


**Fig. 13.18: Variația liniară a cantității de produși în reacții oscilante amortizate**

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 fig. 13.18 care arată că concentrația produșilor de reacție variază de această dată liniar, chiar dacă concentrația intermediarilor X și Y oscilează spre valoarea de echilibru.

### 13.4.3. 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.<sup>10</sup> Mai mulți autori au modificat această variantă și au studiat sistemele care funcționează după aceste mecanisme.<sup>11,12</sup> 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 (13.40d).

Intermediarii sunt și de această dată X și Y. Ecuațiile de viteză ale acestora, scrise pe baza mecanismului (13.46) sunt:

$$\frac{d[X]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [R_1] - k_2 \cdot [X] \cdot [Y]^2 \quad (13.47)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = v_2 - v_3 = k_2 \cdot [X] \cdot [Y]^2 - k_3 \cdot [Y] \quad (13.48)$$

Deși ecuațiile (13.47) și (13.48) par mai simple la prima vedere, sunt chiar mai complicat de rezolvat prin integrare decât (13.35-13.36) sau (13.41-13.42). Mai mult, încă nu a fost raportată în literatura de specialitate integrarea acestora pe cazul general descris de (13.41-13.42). În plus, ecuațiile (13.47-13.48) nu duc la un model atractor indiferent de valorile constantelor de viteză și ale concentrațiilor [R], [X]<sub>0</sub> și [Y]<sub>0</sub>. Încercarea de a rezolva (13.47-13.48) 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.

Ecuațiile (13.47-13.48) se simplifică însă <sup>13</sup> dacă se aleg [R] = 1, k<sub>1</sub> = 1 și k<sub>3</sub> = 1, când sistemul de ecuații diferențiale devine:

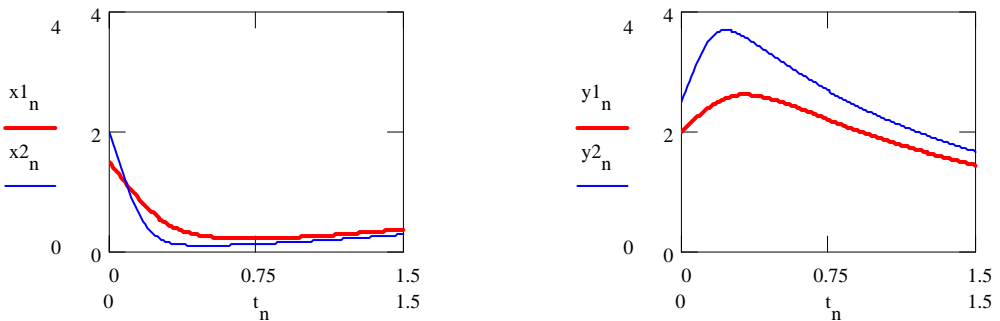
$$\dot{x} = 1 - k_2 \cdot x \cdot y^2; \dot{y} = k_2 \cdot x \cdot y^2 - y \quad (13.49)$$

unde derivata în raport cu timpul a variabilei  $x$  a fost notată cu  $\dot{x}$ . Nici acest sistem de ecuații diferențiale (13.49) 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 (13.49):

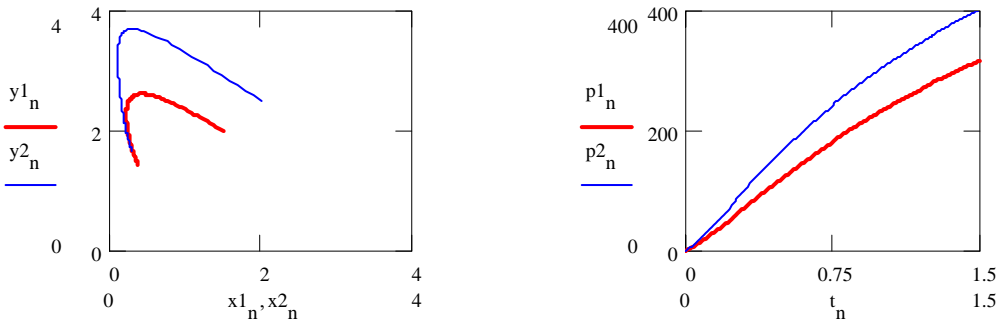
$$x_{n+1} = x_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot (1 - k_2 \cdot x_n \cdot y_n^2); y_{n+1} = y_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot (k_2 \cdot x_n \cdot y_n^2 - y_n) \quad (13.50)$$

Alegând acum  $k_2 = 0,88$  și considerând două cazuri, primul în care concentrațiile inițiale ale intermediarilor sunt  $x_{10} = [X]_{1,0} = 1,5$  și  $y_{10} = [Y]_{1,0} = 2$  și al doilea caz cu  $x_{20} = [X]_{2,0} = 2$  și  $y_{20} = [Y]_{2,0} = 2,5$  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  $[Y] = (y_n)_{n \geq 0}$  (fig. 13.19):



**Fig. 13.19: Variații ale concentrațiilor intermediarilor până la intrarea pe atractor pentru două cazuri cu condiții inițiale diferite ale unui sistem**

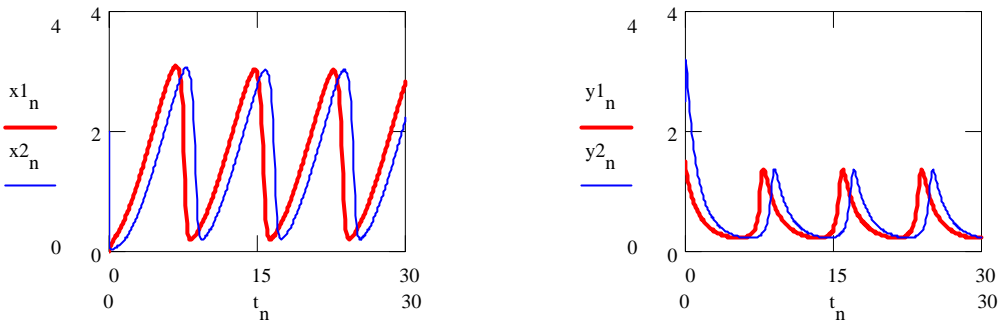
iar graficul de variație a lui  $[Y]$  în funcție de  $[X]$  și variația în timp a acumulării de produs de reacție este (fig. 13.20):



**Fig. 13.20: (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**

Dacă fig. 13.19 a, b par a nu spune mare lucru iar fig. 13.20b pare să confirme acest lucru, fig. 11.20a 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.

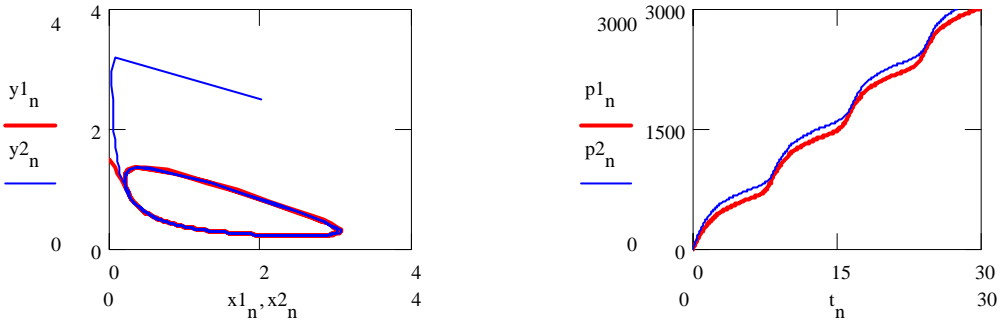
Mărind acum intervalul de timp prin alegerea unui nou  $n = 0,1..3000$  se obțin următoarele reprezentări pentru concentrațiile intermediarilor  $[X]_1 = (x1_n)_{n \geq 0}$ ,  $[X]_2 = (x2_n)_{n \geq 0}$ ,  $[Y]_1 = (y1_n)_{n \geq 0}$  și  $[Y]_2 = (y2_n)_{n \geq 0}$  pentru cele două cazuri 1 și 2 ale sistemului ales (fig. 13.21).



**Fig. 13.21: 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**

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 redate în fig. 13.22:



**Fig. 13.22: (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 fig. 13.22.

## Referințe

<sup>1</sup> Oyama S. Ted, Somorjai Gabor A., *Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis*, J. Chem. Ed., 65, 1988, p. 765.

<sup>2</sup> Bell R. P., Higginson W. C. E., Proc. Roy. Soc., London Ser., 1949, A. 197, p. 141.

<sup>3</sup> Bell R. P., Clunie J. C., Nature, 1951, 167, p. 363.

<sup>4</sup> Michaelis L., Menten M. L., Biochem. Z., 49, 1913, p. 333.

- 
- <sup>5</sup> Laidler K. J., *The Chemical Kinetics of Enzyme Action*, Claredon Press, London, 1958.
- <sup>6</sup> 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. Ed., 68, 1991, p. 863.
- <sup>7</sup> Dreisbach D. A., *Autocatalysis (TD)*, J. Chem. Ed., 35, 1958, A299.
- <sup>8</sup> Lotka A. J., J. Phys. Chem., 14, 271, 1910.
- <sup>9</sup> Lotka A. J., J. Amer. Chem. Soc., 42, 1595, 1920.
- <sup>10</sup> Prigogine I., Nicolis G., J. Chem. Phys., 46, 3542, 1967.
- <sup>11</sup> Cook G. B., Gray P., Knapp D. G., Scott S. K., J. Phys. Chem., 93, 2749, 1989.
- <sup>12</sup> 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.
- <sup>13</sup> 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.

## 14. 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.

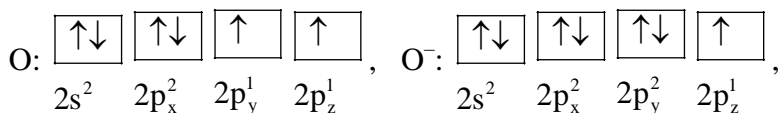
Acest capitol își propune să trateze aceste tipuri speciale de reacții.

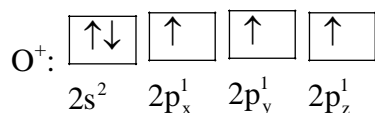
### 14.1. Reacții în lanț (cu secvențe închise)

Reacțiile în lanț sunt deosebit de importante pentru o mulțime de procese industriale, întâlnindu-se frecvent în faza gazoasă (halogenarea, arderea) 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  $O^+$ :

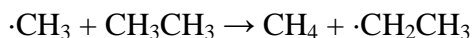




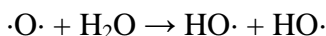
În reacțiile înlănțuite se disting mai multe etape:

*Etapa de inițiere* este responsabilă de formarea primilor propagatori de lanț. Un exemplu este formarea Cl prin disocierea moleculelor de Cl<sub>2</sub>. 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 inițiere* este responsabilă de formarea primilor propagatori de lanț. Un exemplu este formarea Br prin disocierea moleculelor de Br<sub>2</sub>. Acest fenomen se poate petrece printr-o *termoliză* (ciocniri intermoleculare energice realizate prin mărirea temperaturii) sau printr-o *fotoliză* (acțiunea unei radiații luminoase  $h\nu$ ). Decurge de obicei cu energie de activare cea mai mare în suita de reacții.

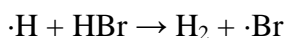
*Etapa de propagare* conține acele reacții în care propagatorii de lanț reacționează cu moleculele unui reactant și se produc noi propagatori de lanț. Un exemplu este atacul chimic al radicalului metilul asupra etanului:



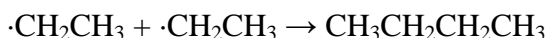
În unele cazuri se produc mai mulți propagatori de lanț, ca în atacul radicalului  $\cdot\text{O}\cdot$  asupra apei:



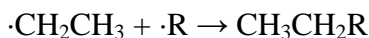
Unele reacții înlănțuite pot avea și *etape de întârziere*; o etapă de întârziere conține acele reacții care diminuează concentrația de propagator de lanț sau de produs. Un exemplu este reacția dintre H<sub>2</sub> și Br<sub>2</sub> în care propagatorul de lanț este  $\cdot\text{H}$  dar acesta poate reacționa cu HBr:



*Etapa de terminare (întrerupere)* conține acele reacții în care propagatorii de lanț se combină și creșterea lanțului se oprește. De exemplu:



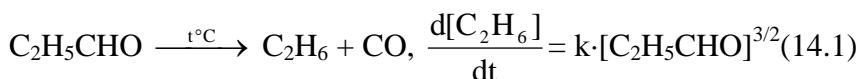
Dacă se alege altă cale de eliminare a propagatorilor de lanț decât combinarea liberă a acestora, atunci reacțiile care au loc formează *etapa de inhibare*. Acest lucru se poate face prin ciocnirea propagatorilor de lanț cu pereții vasului de reacție sau cu radicali străini:



O observație interesantă se poate face relativ la molecula de NO. Aceasta are un electron neîmperecheat ( $\cdot\text{NO}$ ) și este un inhibitor bun. Faptul că viteza unei reacții scade la zero atunci când se adaugă  $\cdot\text{NO}$ , dovedește că reacția considerată decurge după un mecanism înlănțuit radicalic.

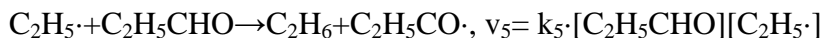
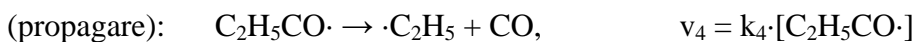
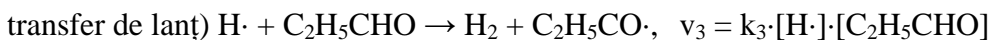
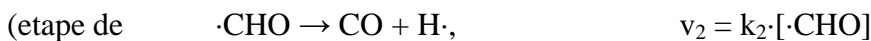
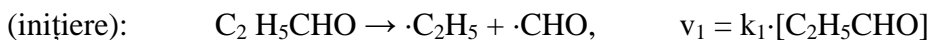
## 14.2. Legi de viteză pentru reacții în lanț

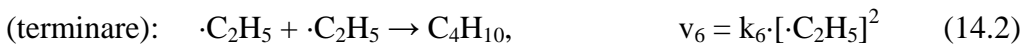
O reacție înlănțuită poate avea o lege de viteză simplă. Un exemplu în acest sens este *piroliza* acetaldehidei (descompunerea anaerobă) în stare gazoasă:



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:





$$v = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] + k_3 \cdot [\text{H}\cdot] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] + k_5 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}][\text{C}_2\text{H}_5\cdot] \quad (14.3)$$

foarte mic (inițiere)      foarte mic (transfer lent)      propagarea importantă

Folosind metoda aproximației stării staționare la intermediari, rezultă:

$$0 = \frac{d[\cdot\text{C}_2\text{H}_5]}{dt} = k_1 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] + k_4 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}\cdot] - k_5 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}][\text{C}_2\text{H}_5\cdot] - k_6 \cdot [\cdot\text{C}_2\text{H}_5]^2 \quad (14.4)$$

$$0 = \frac{d[\text{CHO}\cdot]}{dt} = k_1 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] - k_2 \cdot [\text{CHO}\cdot] \quad (14.5)$$

$$0 = \frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2 \cdot [\text{CHO}\cdot] - k_3 \cdot [\text{H}\cdot] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] \quad (14.6)$$

$$0 = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}\cdot]}{dt} = k_3 \cdot [\text{H}\cdot] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] - k_4 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}\cdot] + k_5 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}][\text{C}_2\text{H}_5\cdot] \quad (14.7)$$

Însumând toate relațiile, rezultă:

$$2k_1 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] - 2k_6 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\cdot]^2 = 0 \Rightarrow [\text{C}_2\text{H}_5\cdot] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{1/2} \cdot \left( \frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} \quad (14.8)$$

$$v = k_5 \cdot \left( \frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]^{3/2} \quad (14.9)$$

de unde se obține valoarea constantei k din (14.1):

$$k_{\text{obs.}} = k_5 \cdot \left( \frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} \quad (14.10)$$

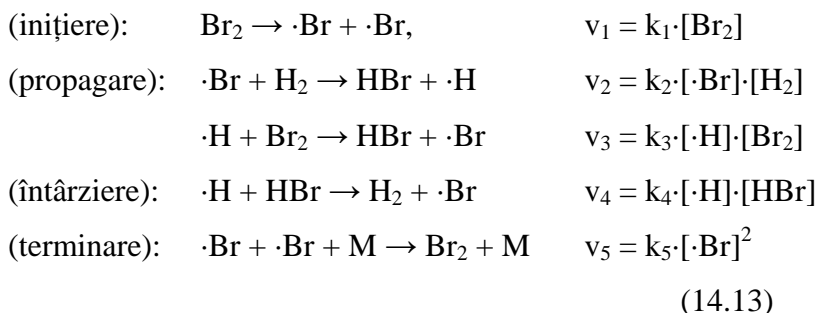
Un alt caz tipic este atunci când o reacție aparent simplă are o ecuație de viteză complicată. Acesta este și cazul reacției în fază gazoasă:



unde viteza de reacție este:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k \cdot \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k' \cdot [\text{HBr}]} \quad (14.12)$$

Acestei ecuații îi corespunde următorul mecanism înlănțuit radicalic:



Compusul M are concentrație constantă și este inclus în constanta de viteză  $k_5$ ; 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:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 \cdot [\cdot\text{Br}] \cdot [\text{H}_2] + k_3 \cdot [\cdot\text{H}] \cdot [\text{Br}_2] - k_4 \cdot [\cdot\text{H}] \cdot [\text{HBr}] \quad (14.14)$$

Urmând aceeași cale cu cea prescrisă de ecuațiile (14.4-11.8) se obține expresia constantelor  $k$  și  $k'$ :

$$k = 2 \cdot k_2 \cdot \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2}, \quad k' = \frac{k_4}{k_3} \quad (14.15)$$

### 14.3. Arderi și explozii

Reacțiile cu lanțuri ramificate sunt foarte importante pentru înțelegerea proceselor de ardere și explozie.

O *explozie termică* este provocată de creșterea rapidă a constantei de viteză de reacție cu temperatura.<sup>2</sup> 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 (11.22):

$$T = T_0 - \alpha \cdot [R], \alpha > 0; k = A \cdot e^{-\beta \cdot T}, \beta > 0 \quad (14.16)$$

Exprimăm pe  $k$  în funcție de  $[R]$ :

$$k = A \cdot e^{-\beta \cdot (T_0 - \alpha \cdot [R])} = A \cdot e^{-\beta \cdot T_0} \cdot e^{\alpha \cdot \beta \cdot [R]} = k_0 \cdot e^{\alpha \cdot \beta \cdot [R]} \quad (14.17)$$

Să presupunem acum că ecuația de viteză este de ordinul 1 în funcție de concentrație:

$$\frac{d[R]}{dt} = -k \cdot [R] \quad (14.18)$$

și să înlocuim expresia lui  $k$  din (14.17):

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_0 \cdot e^{\alpha \cdot \beta \cdot [R]} \cdot [R] \quad (14.19)$$

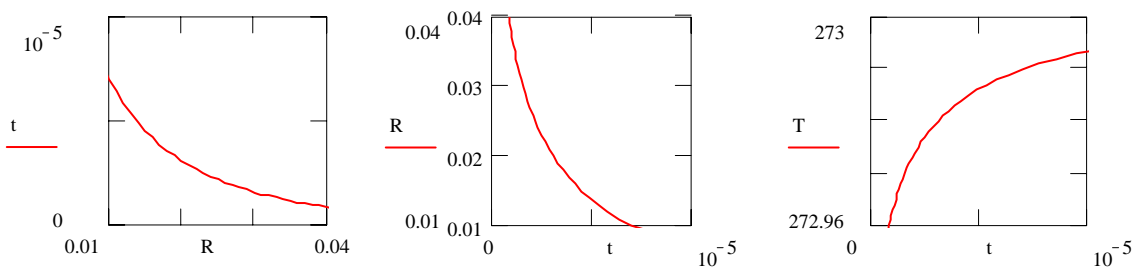
Separăm acum variabilele:

$$0 = e^{-\alpha \cdot \beta \cdot [R]} \cdot [R]^{-1} \cdot d[R] + k_0 \cdot dt \quad (14.20)$$

Prin integrare rezultă:

$$t = \frac{\int_{[R]}^{[R]_0} \frac{dx}{x \cdot e^{\alpha \cdot \beta \cdot x}}}{k_0}, \text{ care este o dependență } t = t(R) \quad (14.21)$$

Reprezentând grafic această dependență (fig. 14.1a)) și inversând apoi graficul obținut, se obține dependența  $R = R(t)$  (fig. 14.1b)):



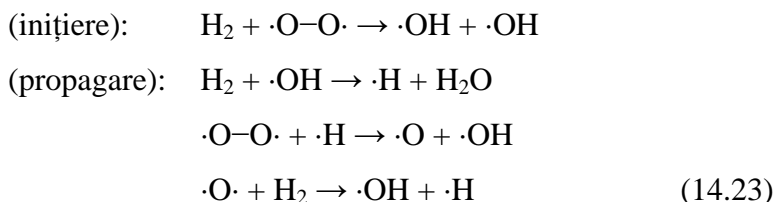
**Fig. 14.1: Fenomenul exploziei – diagrame timp  $t$ (s), reactant  $R$ (mol/l), temperatură  $T$ (K)**  
 (a)  $t = t([R])$ , (b)  $[R] = [R](t)$ , (c)  $T = T(t)$

Fenomenul exploziei este justificat de faptul că pantele curbelor  $R = R(t)$  și  $T = T(t)$  sunt verticale în  $t = 0$  (fig. 14.1b, 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  $k_0 = 10^5$ . Punctul final al exploziei are bineînțeles pantele la curbele  $R = R(t)$  și  $T = T(t)$  nule.

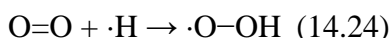
Studiul experimental asupra exploziei care se produce la reacția dintre oxigen și hidrogen<sup>3,4</sup>:



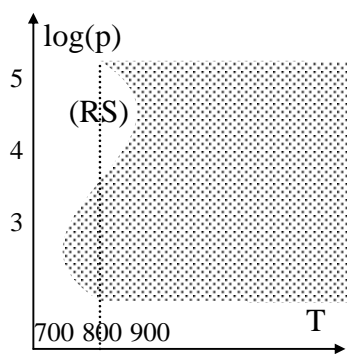
a permis stabilirea următorului mecanism:



Au mai fost puse în evidență și alte reacții secundare, cum ar fi:



Pe lângă temperatură și presiunea joacă un rol foarte important. Fig. 14.2 prezintă diagrama  $\log(\text{presiune})$  în funcție de temperatură pentru amestecul hidrogen+oxigen;



**Fig. 14.2: Explozia  $H_2 + O_2$**

aria hașurată reprezintă zona în care se produce explozia termică. Prezența regiunii (RS) se explică prin favorizarea reacțiilor secundare de tipul (14.24).

Arderile compușilor organici și în special ale hidrocarburilor se desfășoară după mecanisme mult mai complicate apărând radicali liberi, reacții de ramificare, de stingere omogenă și eterogenă a detonației.<sup>5</sup> Abordarea unor cercetări în acest domeniu au avut ca efect creșterea randamentului motoarelor cu ardere internă și obținerea de benzine cu cifră octanică naturală mare.

### Referințe

---

<sup>1</sup> Bluestone Sydney Yan, Kin Y., *A Method to Find the Rate Constants in Chemical Kinetics of a Complex Reaction*, J. Chem. Ed., 72, 1995, p. 884.

<sup>2</sup> Wright James S., *Kinetic model of a thermal explosion*, J. Chem. Ed., 51, 1974, p. 457.

<sup>3</sup> Kadota T., Yamasaki H., *Recent advances in the combustion of water fuel emulsion*,

*Progress in Energy and Combustion Science*, 28, Issue 5, 2002, p. 385-404.

<sup>4</sup> Kordylewski W., Scott S. K., *The influence of self-heating on the second and third explosion limits in the  $O_2 + H_2$  reaction*, *Combustion and Flame*, 57, Issue 2, 1984, p. 127-139.

<sup>5</sup> Svatopluk Zeman Milan, Truchlik Dimun Stefan, *The relationship between kinetic data of the low-temperature thermolysis and the heats of explosion of organic polynitro compounds*, *Thermochimica Acta*, 78, Issues 1-3, 1984, p. 181-209.

## 15. 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.

### 15.1. 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.<sup>1,2</sup>

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:

$$\bar{v} = \left( \frac{8kT}{\pi m_0} \right)^{1/2} \quad (\text{Ex. 4.2.}), \quad \bar{v}_r = \sqrt{2} \cdot \bar{v} \quad (\text{viteză relativă}), \quad z_1 = \sigma \cdot \bar{v}_r \cdot N_2/V, \quad (15.2)$$

unde  $z_1$  – frecvența de ciocnire a unei molecule de  $R_2$ ,  $\sigma$  – 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:

$$Z_{12} = N_1 z_1 = N_1 N_2 \frac{\sigma}{V^2} \cdot \sqrt{2} \cdot \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (15.3)$$

unde s-a înlocuit masa unei molecule cu masa redusă  $\mu$ ;

Se mai folosesc relațiile:

$$\mu = \frac{m_{01} \cdot m_{02}}{m_{01} + m_{02}}, N_1 = N_A \cdot [R_1] \cdot V, N_2 = N_A \cdot [R_2] \cdot V \quad (15.4)$$

și rezultă:

$$Z_{12} = N_A^2 \cdot \sigma \cdot [R_1] \cdot [R_2] \cdot \sqrt{2} \cdot \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (15.5)$$

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  $\infty$  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 (4.11), care dă expresia distribuției modulului vitezei moleculelor:

$$f(s) = \alpha \cdot s^2 \cdot e^{-Ms^2/2RT} \quad (15.6)$$

Exprimând acum energia cinetică,  $u(s)$ , există relația:

$$f(s) = h(u(s)) = h\left(\frac{Ms^2}{2}\right) \quad (15.7)$$

deoarece este o singură funcție de distribuție a vitezelor.

Această expresie încă nu rezolvă problema; trebuind identificat  $h$ . Relația (15.2) se poate exprima astfel:

$$f(s) = \frac{2\alpha}{M} \cdot \frac{Ms^2}{2} \cdot e^{-\frac{Ms^2}{2} \cdot \frac{1}{RT}} \quad (15.8)$$

de unde  $h(U)$  este:

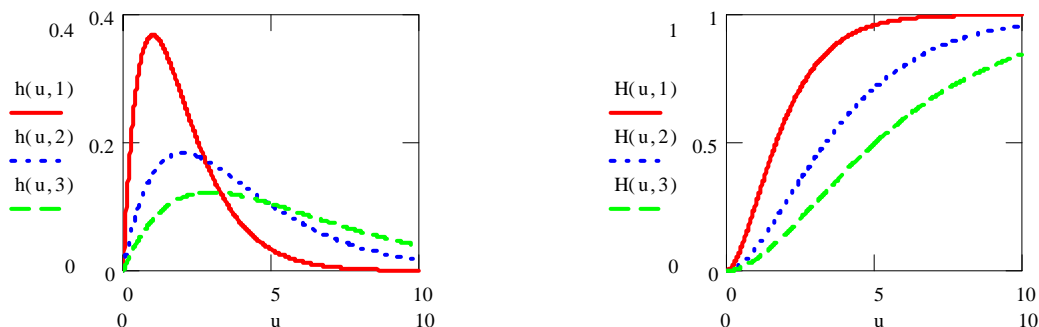
$$h(U) = \frac{2\alpha}{M} \cdot u \cdot e^{-\frac{u}{RT}} = \beta \cdot U \cdot e^{-\frac{u}{RT}} \quad (15.9)$$

În identificarea lui  $\beta$  se ține seama de:

$$\int_0^{\infty} h(u) du = 1 \Rightarrow \beta = \frac{1}{(RT)^2} \quad (15.10)$$

și  $h(u)$  are expresia:

$$h(u) = \frac{u}{(RT)^2} \cdot e^{-\frac{u}{RT}} \quad (15.11)$$



**Fig. 15.1: Distribuția moleculelor după energii așa cum rezultă din modelul Maxwell-Boltzmann (a) funcția de distribuție, (b) funcția de probabilitate**

În fig. 15.1 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  $RT = 1, 2, 3$ .

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:

$$P(U > E_a) = \int_{E_a}^{\infty} h(u) du = \left(1 + \frac{E_a}{RT}\right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (15.12)$$

Viteza de reacție este produsul dintre densitatea de ciocniri (15.5) și probabilitatea ca ciocnirea să aibă energie suficientă (15.12):

$$v = Z_{12} \cdot P(U > E_a) = N_A^2 \cdot \sigma \cdot [R_1] \cdot [R_2] \cdot \sqrt{2} \cdot \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot \left( 1 + \frac{E_a}{RT} \right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (15.13)$$

Din (15.13) se poate scoate expresia constantei de viteză (vezi 15.1):

$$k = N_A^2 \cdot \sigma \cdot \sqrt{2} \cdot \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot \left( 1 + \frac{E_a}{RT} \right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (15.14)$$

Tabelul 15.1 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 15.1. Parametrii Arrhenius pentru reacții în fază gazoasă**

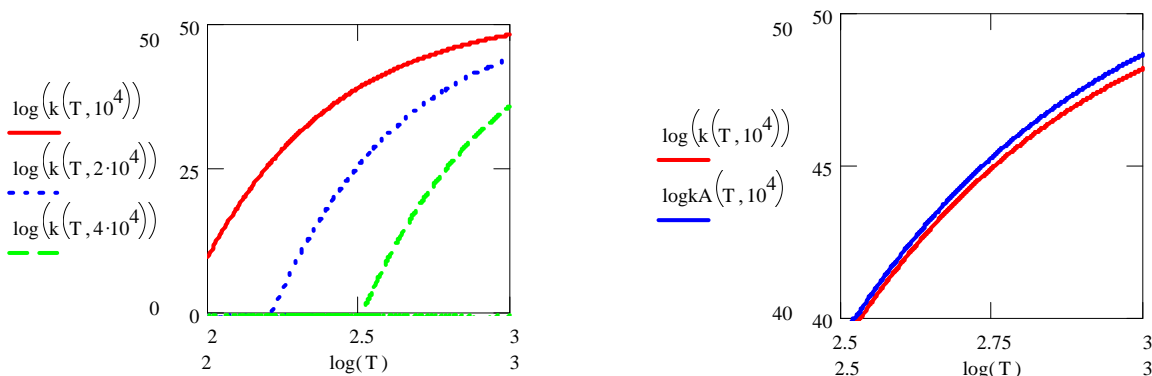
Reacția	$A(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$E_a(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	P (factor steric)
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{Cl}$	$9,4 \cdot 10^9$	$1,02 \cdot 10^5$	0,16
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6,3 \cdot 10^7$	0	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1,2 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	$10^{12}$	0	4,8

În fig. 15.2a se prezintă variația constantei  $k = k(T, E_a/R)$  pentru diferite valori ale raportului  $E_a/R = 10^4, 2 \cdot 10^4, 4 \cdot 10^4$ , obținută din ecuația (15.14), și comparativ alăturat (fig. 15.2b) obținută din ecuația Arrhenius (11.22), în domeniul de temperaturi  $T \in [100 \text{ K}, 1000 \text{ K}]$ .

În fig. 15.2a, a 3-a curbă, se observă că energiile de activare mai mari necesită temperaturi mai mari pentru a evolua cu aceeași constantă de viteză (prima curbă și a 2-a curbă). Fig. 15.2b arată că abaterile modelului energetic Maxwell-Boltzmann de la legea Arrhenius observată experimental sunt

ne semnificative 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.



**Fig. 15.2: Exprimarea constantei de viteză la reacțiile în fază gazoasă (a) pe baza modelului Maxwell-Boltzmann și (b) comparație cu legea Arrhenius**

## 15.2. Factorul steric

Pentru a corecta modelul teoretic (15.14) al ciocnirilor cu valorile observate ale constantelor de viteză, se introduce o corecție  $\sigma^*$ , numită *secțiune eficace* la secțiunea de ciocnire  $\sigma$  calculată din razele moleculare. Relația (15.14) devine:

$$\begin{aligned}
 k &= N_A^2 \cdot \sigma^* \cdot \sqrt{2} \cdot \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot \left( 1 + \frac{E_a}{RT} \right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = \\
 &= N_A^2 \cdot \sigma \cdot P \cdot \sqrt{2} \cdot \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot \left( 1 + \frac{E_a}{RT} \right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (15.15)
 \end{aligned}$$

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 redate în tabelul 15.1. 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.

### 15.3. Difuzia

În stare lichidă, fenomenul difuziei este cel care controlează mobilitatea moleculelor în solvent.<sup>3</sup>

Fie un solvent S și o proprietate  $\varphi$  care se manifestă în solvent prin fluxul său  $J_\varphi$ . Proprietatea poate fi număr de particule, concentrație, temperatură, presiune, densitate sau orice altă mărime care manifestă un flux măsurabil. *Fluxul proprietății*  $J_\varphi$  se definește ca variația proprietății  $\varphi$  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 „-„:

$$J_\varphi = -K \frac{d\varphi}{dx}, J_\varphi \text{ fluxul proprietății } \varphi \quad (15.16)$$

Relația (15.16) introduce o nouă mărime  $J_\varphi$ , *fluxul de proprietate*. Semnificația fizică a acestei mărimi este redată de următoarea afirmație:  *$J_\varphi$  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  $J_\varphi$  se stabilește în funcție de unitatea de măsură a proprietății  $\varphi$  și ținând cont de afirmația de mai sus:

$$\langle J_\varphi \rangle_{\text{S.I.}} = \langle \varphi \rangle_{\text{S.I.}} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}, \langle K \rangle_{\text{S.I.}} = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (15.17)$$

Constanta  $K$  depinde de proprietatea difuzată  $\wp$  și de mediul de difuzie  $S$ , dar în general nu depinde de mărimea proprietății  $\wp$  sau de alți parametri externi.

Pe baza relației (15.16) se definește fluxul de particule și de temperatură:

$$J_N = -K_N \cdot \frac{dN}{dx}, J_T = -K_T \cdot \frac{dT}{dx} \quad (15.18)$$

unde  $K_N$  și  $K_T$  sunt constantele de difuzie corespunzătoare.

Ecuția (15.16) și toate formele sale sunt diferite exprimări ale *legii I a difuziei a lui Fick*.<sup>4</sup>

Ecuțiile Einstein, Nernst-Einstein și Stokes-Einstein corelează coeficientul de difuzie  $K$  cu diferite alte mărimi măsurabile, cum ar fi mobilitatea ionică  $u$ , conductivitatea molară  $\lambda$  și viscozitatea mediului  $\eta$ :

$$K = \frac{uRT}{zF}, K = \frac{\lambda RT}{z^2 F^2}, K = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (15.19)$$

unde  $R$ ,  $k$ ,  $F$  au semnificațiile cunoscute iar  $z$  – sarcina unui ion în migrare într-un câmp electric,  $a$  – rază hidrodinamică.

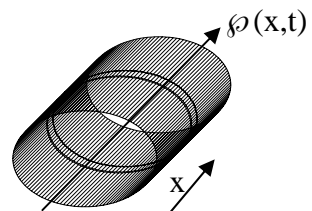
Dacă proprietatea măsurată este concentrația unui solvat  $R$  într-un solvent, atunci (15.16) ia forma:

$$J_{[R]} = -D \cdot \frac{d[R]}{dx} \quad (15.20)$$

unde:  $D$  este coeficientul de difuzie.<sup>5</sup>

Proprietatea măsurată  $\wp$  variază în raport cu o coordonată spațială  $x$  însă poate varia și în raport cu coordonata temporală  $t$ .

Fie un flux  $J_\wp = J_\wp(x,t)$  al unei proprietăți  $\wp(x,t)$  ce străbate o suprafață, ca în fig. 15.3.



**Fig. 15.3: Difuzia axială a unei proprietăți**

La distanța  $x$  în direcția de propagare a proprietății considerăm un strat infinezimal 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  $\varphi$ .

Variația infinezimală în timpul  $dt$  a proprietății  $\varphi$  în această regiune de grosime  $dx$  se poate exprima pe baza fluxurilor la intrarea în regiune  $J_\varphi(x,t)$  și la ieșirea din regiune  $J_\varphi(x+dx,t)$ :

$$(\varphi(x,t+dt) - \varphi(x,t)) \cdot dx = (J_\varphi(x,t) - J_\varphi(x+dx,t)) \cdot dt \quad (15.21)$$

Ecuția diferențială (15.21) se împarte cu  $dx \cdot dt$  și rezultă:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial J_\varphi(x,t)}{\partial x} \quad (15.22)$$

Folosind (15.16), rezultă:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x,t)}{\partial x^2} \quad (15.23)$$

Ecuția cu derivate parțiale (15.23) 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, (15.22) devine:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = - \left( \frac{\partial J_\varphi(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial J_S(x,t)}{\partial x} \right) \quad (15.24)$$

Termenul ce conține pe  $J_S$  din (15.24) este cauzat de deplasarea în direcția axei  $x$  a solventului și pentru acesta fluxul  $J_S$  este chiar  $\varphi \cdot v_S$ :

$$\frac{\partial J_s(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial(\varphi(x, t) \cdot v_s(x, t))}{\partial x} = \varphi(x, t) \cdot \frac{\partial v_s(x, t)}{\partial x} + v_s(x, t) \cdot \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial x} \quad (15.25)$$

Introducând (15.25) în (15.24) și folosind (15.23) se deduce ecuația generală a difuziei axiale cu convecție:

$$\frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} - \varphi(x, t) \cdot \frac{\partial v_s(x, t)}{\partial x} - v_s(x, t) \cdot \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial x} \quad (15.26)$$

Pentru cazul simplu, când viteza nu depinde de coordonata  $x$ , prima derivată parțială se anulează și (15.26) devine:

$$\frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} - v_s(t) \cdot \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial x} \quad (15.27)$$

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  $\Delta$ :

$$\Delta = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \left( \frac{\partial}{\partial x} \cdot \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \vec{k} \right) \cdot \left( \frac{\partial}{\partial x} \cdot \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \vec{k} \right) = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

când ecuația (15.26) se înlocuiește cu:

$$\frac{\partial \varphi(x, y, z, t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \varphi(x, y, z, t) - \vec{\nabla} \cdot (\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \varphi(x, y, z, t) v(x, y, z, t) \quad (15.28)$$

iar ecuația (15.23) devine:

$$\frac{\partial \varphi(x, y, z, t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \varphi(x, y, z, t) \quad (15.29)$$

unde s-au presupus că ecuațiile de definiție a proprietății  $\phi$  și vitezei  $v$  sunt date în formă scalară.

Ecuațiile (15.26-12.29) 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:

$$\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (15.30)$$

#### 15.4. 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 decât 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  $k_d$  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 (15.31) se desfășoară după o simetrie sferică (Anexa) ecuația (15.29) se scrie în coordonate sferice astfel:

$$\frac{\partial \phi(r, t)}{\partial t} = K \cdot \left( \frac{\partial^2 \phi(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \phi(r, t)}{\partial r} \right) \quad (15.32)$$

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  $\phi$  este concentrația lui  $R_2$ ,  $[R_2]$  și (15.32) devine:

$$\frac{\partial [R_2]}{\partial t} = K \cdot \left( \frac{\partial^2 [R_2]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial [R_2]}{\partial r} \right) \quad (15.33)$$

Reducând difuzia la cazul său staționar, (15.33) se anulează:

$$\frac{\partial [R_2]}{\partial t} = 0 = K \cdot \left( \frac{\partial^2 [R_2]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial [R_2]}{\partial r} \right) \quad (15.34)$$

și pentru a reprezenta gradientul de concentrație al lui  $[R_2]$  trebuie să rezolvăm ecuația diferențială de ordinul 2:

$$\frac{d^2 [R_2]}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d[R_2]}{dr} = 0 \quad (15.35)$$

care va avea două constante de integrare ce vor fi determinate din condițiile la limită. Pentru simplificare, facem notația:

$$\frac{d[R_2]}{dr} = r_2 \quad (15.36)$$

și (15.35) devine:

$$\frac{dr_2}{dr} + \frac{2}{r} \cdot r_2 = 0 \quad (15.37)$$

Înmulțim acum cu  $dr/r_2$  și 15.37 devine o ecuație diferențială simplă:

$$\frac{1}{r_2} \cdot dr_2 + \frac{2}{r} \cdot dr = 0 \quad (15.38)$$

care se integrează membru cu membru când rezultă:

$$\ln(r_2) + 2 \cdot \ln(r) = \text{const.} \Rightarrow r_2 \cdot r^2 = \text{const.} \Rightarrow r_2 = \frac{a}{r^2} \quad (15.39)$$

unde  $a$  este constantă de integrare. Revenind acum la substituția din (15.36) ecuația (15.39) se scrie:

$$d[R_2] = \frac{a}{r^2} dr \quad (15.40)$$

care se integrează și rezultă:

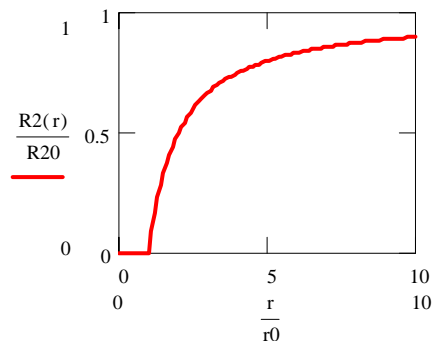
$$[R_2] = b - \frac{a}{r} \quad (15.41)$$

Valorile  $a$  și  $b$  se determină din:

$$b = [R_2](\infty) = [R_2]_\infty \text{ și } [R_2](r_0) = 0 \quad (15.42)$$

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



**Fig. 15.4: Variația concentrației reactantului  $R_2$  în vecinătatea moleculelor reactantului  $R_1$  datorată fenomenelor de difuzie și reacție**

crede, pentru că relația (15.41) nu conține și coordonata temporală  $t$ . Ecuația (15.41) se scrie în aceste condiții astfel:

$$\frac{[R_2]}{[R_2]_\infty} = \begin{cases} 0, & r < r_0 \\ 1 - \frac{r_0}{r}, & r \geq r_0 \end{cases} \quad (15.43)$$

și este reprezentată grafic în fig. 15.4.

Fluxul radial al lui  $[R_2]$  se obține din (15.20) cu  $r$  în poziția lui  $x$ :

$$J_{[R_2]} = -D_{R_2} \cdot \frac{d[R_2]}{dr} = \begin{cases} 0, & r < r_0 \\ \frac{r_0}{r^2} \cdot [R_2]_\infty, & r \geq r_0 \end{cases} \quad (15.44)$$

iar la coordonata de reacție,  $r_0$ , fluxul radial este:

$$J_{[R_2]}(r_0) = \frac{[R_2]_\infty}{r_0} \quad (15.45)$$

Valoarea medie de concentrație ce traversează suprafața  $4 \cdot \pi \cdot r_0^2$  (vezi 15.16) în unitatea de timp, adică variația concentrației în timp deci viteza de variație a concentrației prin suprafață este:

$$\frac{d[R_2]}{dt}(r_0) = -4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D_{R_2} \cdot [R_2]_\infty \quad (15.46)$$

Viteza de reacție a lui  $R_2$  cu moleculele de  $R_1$ ,  $v_{21}$  se obține înmulțind această cantitate exprimată de (15.46) cu numărul de molecule de  $R_1$  din unitatea de volum, deci cu  $N_{R_1} = [R_1]_0 \cdot N_A$ :

$$v_{21} = -4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D_{R_2} \cdot [R_2]_\infty \cdot [R_1]_\infty \cdot N_A \quad (15.47)$$

Refăcând același calcul pentru ipoteza difuziei moleculelor de  $R_1$  în câmpul moleculelor de  $R_2$  se obține:

$$v_{12} = -4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D_{R_1} \cdot [R_2]_\infty \cdot [R_1]_\infty \cdot N_A \quad (15.48)$$

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  $R_1$  (15.47) și respectiv  $R_1$  difuzează spre  $R_2$  (15.48), în realitate cele două fenomene petrecându-se simultan și concurrent:

$$v = (v_{12} + v_{21})/2 = -4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D \cdot [R_2]_{\infty} \cdot [R_1]_{\infty} \cdot N_A, \quad D = (D_{R1} + D_{R2})/2 \quad (15.49)$$

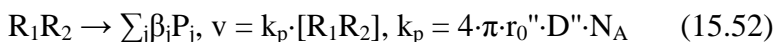
Semnul minus în expresia vitezei este datorat alegerii sistemului de referință, difuzia producându-se de la valorile pozitive mari ale lui  $r$  spre valorile pozitive mici ale acestuia. Combinând (15.49) cu (15.31) și ținând seama de acest considerent precum și de faptul că  $[R_1]_{\infty}$  și  $[R_2]_{\infty}$  din (15.49) 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:

$$k_d = 4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D \cdot N_A \quad (15.50)$$

Perechea  $R_1R_2$  din (15.31) 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  $[R_1R_2]$  este gata să se consume pentru a forma produși (15.52) sau pentru a reveni din nou în reactanți (15.51), fiind în echilibru cu producerea lor prin reacția (15.31). Exprimând acest fapt se obține:

$$V_{[AB]} = V_{[AB],(15.31)} - V_{[AB],(15.51)} - V_{[AB],(15.52)} = 0 \quad (15.53)$$

se obține:

$$k_d \cdot [R_1] \cdot [R_2] = (k_d' + k_p) \cdot [R_1R_2] \Rightarrow [R_1R_2] = \frac{k_d}{k_d' + k_p} \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (15.54)$$

Relația (15.52) este singura care conține și viteza de formare a produșilor; înlocuind în aceasta pe (15.54) rezultă:

$$v_j = \beta_j \cdot k_p \cdot [R_1 R_2] = \beta_j \cdot \frac{k_p \cdot k_d}{k_{d'} + k_p} \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (15.55)$$

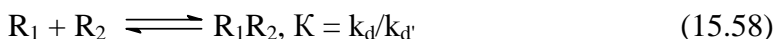
Ecuția (15.55) admite două cazuri limită. Când  $k_{d'} \ll k_p$  (15.55) devine:

$$v_j = \beta_j \cdot k_p \cdot [R_1 R_2] = \beta_j \cdot k_d \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (15.56)$$

și reacția este controlată în exclusivitate de capacitatea difuzivă a reactanților și respectiv când  $k_{d'} \gg k_p$  când (15.55) devine:

$$v_j = \beta_j \cdot k_p \cdot [R_1 R_2] = \beta_j \cdot k_p \cdot \frac{k_d}{k_{d'}} \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (15.57)$$

unde se observă ușor că  $k_d/k_{d'}$  este constanta de echilibru  $K$  a reacției:



În acest caz controlul difuziv dispăre (vezi expresiile pentru  $k_d$  și  $k_{d'}$  și ecuațiile (15.1 și 15.14) 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).

### 15.5. Bilanțul de material în reacțiile controlate difuziv

Ecuția generală (15.28) 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  $\wp$  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:

$$\frac{\partial \wp(x, y, z, t)}{\partial t} = \pm k \cdot \wp^{\gamma_\wp}, \gamma_\wp \text{ ordinul de reacție} \quad (15.59)$$

și completând (15.28) cu termenul dat de (15.59) se obține:

$$\frac{\partial \varphi(x, y, z, t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \varphi(x, y, z, t) - \vec{\nabla}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \varphi(x, y, z, t) v(x, y, z, t) \pm k \cdot \varphi^{\gamma_{\varphi}} \quad (15.60)$$

Ecuția (15.60) se numește *ecuația de bilanț de material pentru proprietatea  $\varphi$*  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 (15.60) 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 (15.60) în cazul unidimensional fără convecție și un consum de proprietate de ordinul 1 ( $\gamma_{\varphi} = 1$ ):

$$\frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} \pm k \cdot \varphi(x, t) \quad (15.61)$$

Se poate verifica prin înlocuire că dacă  $Q(x, t)$  este soluție a ecuației fără reacție,

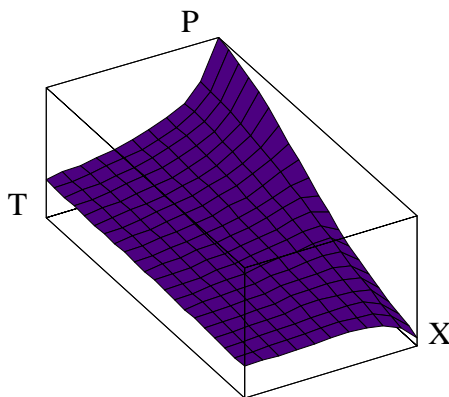
$$\frac{\partial Q(x, t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 Q(x, t)}{\partial x^2} \quad (15.62)$$

atunci  $\varphi(x, t)$  dat de:

$$\varphi(x, t) = Q(x, t) \cdot e^{\mp k \cdot t} \quad (15.63)$$

este soluție a ecuației cu reacție (15.61).

Cât despre ecuația (15.62) și soluția acesteia, ea este rezolvată complet în cadrul teoriei distribuțiilor<sup>6</sup>, și soluția generală în



**Fig. 15.5: Reprezentarea spațiotemporală a difuziei axiale (ecuațiile 15.62, 15.64)**

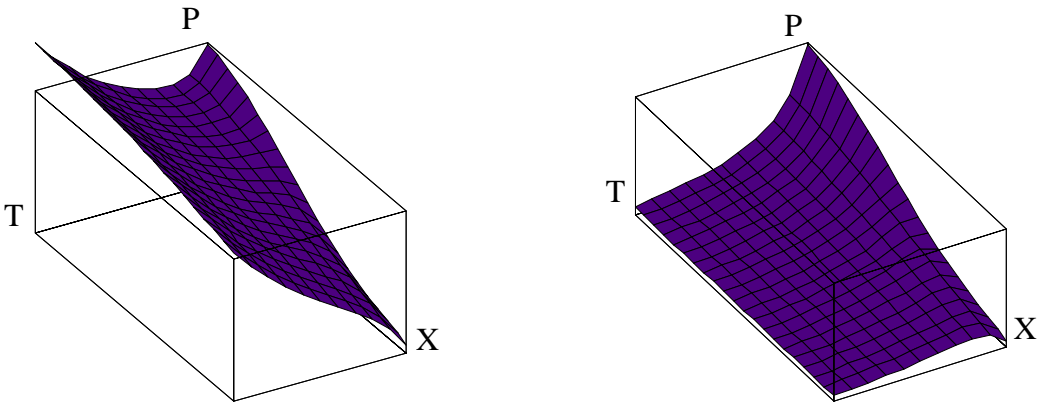
$\mathfrak{R}^n$ , ( $x = (x_1, \dots, x_n)$ ) este:

$$Q(x_1, \dots, x_n, t) = \frac{1}{(\sqrt{4K\pi t})^n} \cdot e^{-\frac{(x_1^2 + \dots + x_n^2)}{4Kt}} \quad (15.64)$$

Fie soluția din  $\mathfrak{R}^1$  a ecuației (15.64); înlocuind-o pe aceasta în (15.63) obținem:

$$\varphi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4K\pi t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Kt}} \cdot e^{\mp k \cdot t} \quad (15.65)$$

În fig.15.5-15.6 s-au reprezentat  $Q(x, t)$ ,  $\varphi_{k>0}(x, t)$  și  $\varphi_{k<0}(x, t)$  pentru  $K = 2$  și  $k = 3$ .



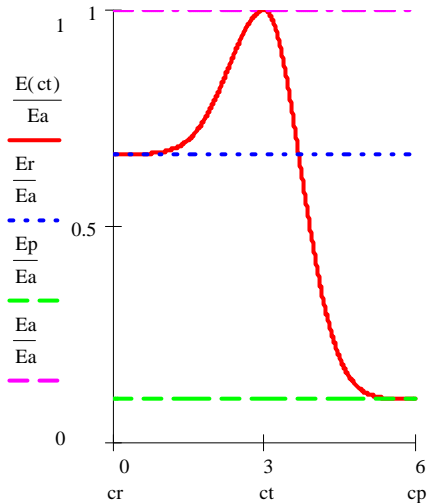
**Fig. 15.6: Difuzie și reacție în reprezentare spațiotemporală pentru două cazuri (a) formare de proprietate (+k în 12.61) și (b) consum de proprietate (-k în 15.61)**

### 15.6. 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.<sup>7,8</sup> Pentru formarea acestuia (fig. 15.7) este nevoie de o cantitate de energie (diferența de la „E<sub>a</sub>” la „E<sub>r</sub>”). Acesta, odată format, începe să oscileze amortizat pe coordonata de reacție între coordonata reactanților („c<sub>r</sub>” pe desen) și coordonata sa („c<sub>a</sub>” pe desen) în echilibrul său cu reactanții cât și între coordonata sa („c<sub>a</sub>” pe desen) și coordonata produșilor („c<sub>p</sub>” pe desen) în echilibrul său cu produșii.



**Fig. 15.7: Energetica unei reacții pe coordonata de reacție (15.66)**

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.<sup>9</sup>

De asemenea, tot experimental, s-a constatat că oscilația amortizată cu reactanții are aproximativ 10 oscilații amortizate.<sup>10</sup>

Reprezentarea grafică din fig. 15.7 a fost obținută pe baza ecuației (15.66):

$$E(ct) = \begin{cases} E_r + (E_a - E_r) \cdot e^{-(ct-ca)^2}, & ct \leq ca \\ E_p + (E_a - E_p) \cdot e^{-(ct-ca)^2}, & ct > ca \end{cases} \quad (15.66)$$

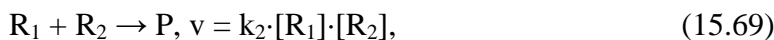
pentru valorile  $E_r = 2$ ,  $E_a = 3$ ,  $E_p = 0.3$ ,  $c_r = 0$ ,  $c_a = 3$ ,  $c_p = 6$ . Graficul din fig. 15.8 reprezintă amortizarea în timp a oscilațiilor complexului activat cu reactanții și respectiv cu produșii, și a fost obținut pe baza ecuației (15.67) unde  $t_0 = 2 \cdot 10^{-12}$ s:

$$f(t,E) = e^{-\frac{t}{t_0}} \cos^2\left(\frac{E_a}{E} \frac{t}{2t_0}\right) \quad (15.67)$$

Pornind de la funcțiile de partiție ale reactanților, produșilor și a complexului activat, și ținând seama că un echilibru propriu zis se stabilește doar între complex și reactanți, Eyring a ajuns la următorul rezultat:

$$k_2 = k \cdot \frac{kT}{h} \cdot \bar{K} \quad (15.68)$$

Aceasta stabilește constanta de viteză a unei reacții în fază gazoasă în forma:



unde  $k$  este coeficientul de transmisie în vibrația de-a lungul coordonatei de reacție și pentru vibrația către reactanți de obicei se ia 1, iar  $\bar{K}$  este o constantă ce depinde de funcțiile  $q$  de partiție molară ale reactanților și complexului activat:

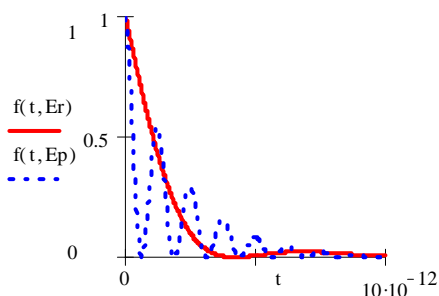
$$q = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h}{t_0 kT}}}, \quad (15.70)$$

fiind direct proporțională cu funcția de distribuție energetică:

$$g(E_r) = e^{-\frac{(E_a - E_r)}{RT}} \quad (15.71)$$

Înlocuind în expresia lui  $k_2$  toți termenii (este un calcul mai laborios, ce ține seama de mișcările de translație și vibrație ale moleculelor) se obține o expresie pentru  $k_2$  similară cu (15.14) 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 ( $t_0$ )



**Fig. 15.8: Oscilații amortizate ale complexului activat, unde  $f(t,E)$  este funcție de frecvență**

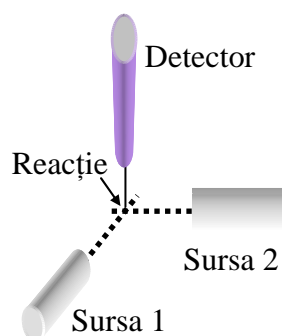
este de ordinul picosecundelor, așa cum a rezultat din observațiile recente puse în evidență cu ajutorul laserelor cu impulsuri de câteva femtosecunde ( $1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$ ). Acesta este motivul pentru care investigațiile prin intermediul modelului complexului activat sunt încă dificile.

### 15.7. Modelul suprafețelor de potențial

Modelul suprafețelor de potențial<sup>11</sup> 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 fig. 15.9, 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.

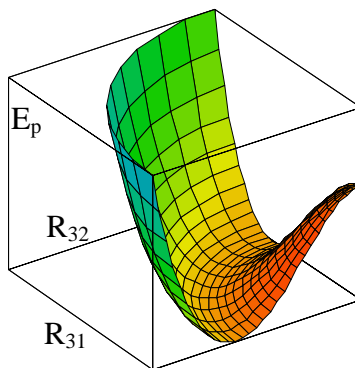
Din *fasciculele moleculare* (fig. 15.9) se pot obține informații detaliate. Detectorul poate fi deplasat sub diferite unghiuri, astfel încât se obține o distribuție unghiulară a produșilor. Cum moleculele incidente pot avea acum diferite energii de translație (folosind acceleratoare centrifugale) sau 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.



**Fig. 15.9: Schema experimentală pentru studiul dinamicii reacțiilor**

Un concept important în interpretarea rezultatelor cu fascicule moleculare este *suprafața de energie potențială a reacției*.<sup>12</sup> 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 fig. 15.10.



**Fig. 15.10: Suprafața de energie potențială la apropierea unui atom de H de o moleculă de  $H_2$**

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.

## Referințe

<sup>1</sup> Castellan G. W., *Physical Chemistry*, 2-nd Ed. Addison Westley Publ., Mento Parc California, 1971, p.68.

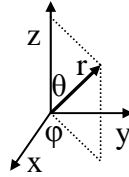
<sup>2</sup> Smith I. W., *Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reaction*, Butterworths, London, 1980.

<sup>3</sup> Schlecht K. D., *Diffusion of gases-kinetic molecular theory of gases (TD)*, J. Chem. Ed., 61, 1984, p. 251.

- 
- <sup>4</sup> Tyrrell H. J. V., *The origin and present status of Fick's diffusion law*, J. Chem. Ed., 41, 1964, p. 397.
- <sup>5</sup> Crooks John E., *Measurement of diffusion coefficients*, J. Chem. Ed., 66, 1989, p. 614.
- <sup>6</sup> Trif D., *Ecuatii cu Derivate Parțiale*, Anul III Informatică, Lito. Universitatea "Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de Matematică, Cluj-Napoca, 1993.
- <sup>7</sup> Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., *The Theory of Rate Processes*, McGraw Hill, New York, 1941.
- <sup>8</sup> Connors K. A., *Chemical kinetics. The Study of Reaction Rates in Solution*, VCH Publ. Inc. Weinheim, 1990, p. 200-243.
- <sup>9</sup> Mahan Bruce H., *Activated complex theory of bimolecular reactions*, J. Chem. Ed., 51, 1974, p. 709.
- <sup>10</sup> Zewail A. H., *Laser Photochemistry*, Science, 1988, 242, p. 1645.
- <sup>11</sup> Hirst D. M., *Potential Energy Surface*, Taylor and Francis, London, 1985.
- <sup>12</sup> Trular D. G., Steckler R., Gordon M. S., *Potential Energy Surface for dynamic poliatomic reactions*, Chem. Rew., 87, 1987, p. 181.

## 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  $r$ .<sup>1</sup>

Ecuțiile de transformare între coordonatele carteziene  $(x, y, z)$  și coordonatele polare  $(r, \theta, \varphi)$  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  $r$ ,  $\theta$  și  $\varphi$  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  $z/r$ :

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} \quad (\text{A.11})$$

Folosim acum (A.8):

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \left( \frac{x}{r} \right)^2 \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r} \right) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} \quad (\text{A.12})$$

Însumând acum cele 3 ecuații de tipul (A.12) obținem:

$$\Delta \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{y}{r} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{z}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{z}{r} \right) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r}$$

și dacă se ține seama că  $\varphi$  nu depinde de  $z$ :

$$\Delta \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{y}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{z}{r} \right) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} \quad (\text{A.13})$$

Să calculăm termenii ce apar în (A.13). Derivatele de ordinul 1 ale lui  $\varphi$  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  $\theta$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial z} &= \frac{-\sqrt{x^2 + y^2}}{x^2 + y^2 + z^2} = -\frac{\sin(\theta)}{r}, \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \cdot \frac{z}{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{\cos(\varphi) \cdot \cos(\theta)}{r}, \\ \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \cdot \frac{z}{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{\sin(\varphi) \cdot \cos(\theta)}{r} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Ceilați termeni sunt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} &= -\sin(\varphi) \cdot \sin(\theta), & \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} &= \cos(\varphi) \cdot \sin(\theta), \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r} &= \cos(\varphi) \cdot \cos(\theta), & \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{y}{r} &= \sin(\varphi) \cdot \cos(\theta), & \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{z}{r} &= -\sin(\theta) \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

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:

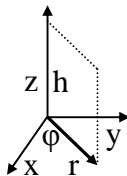
$$\Delta \wp = \frac{\partial^2 \wp}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.18})$$

și deci ecuația difuziei (1) devine:

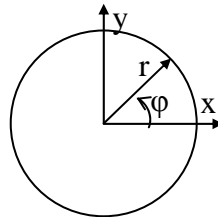
$$\frac{\partial \wp(r,t)}{\partial t} = K \cdot \left( \frac{\partial^2 \wp(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \wp(r,t)}{\partial r} \right) \quad (\text{A.19})$$

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.<sup>2</sup>

### 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:

$$\frac{\partial \wp(x, y, t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \wp(x, y, t), \quad \Delta = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (\text{A.20})$$

Dacă exprimăm funcția de proprietate  $\wp$  în coordonate cilindrice, variabilelor  $x$  și  $y$  le iau locul variabilele  $r$  și  $\varphi$  (vezi Figura A.3). Pentru funcția de proprietate  $\wp(r, \varphi)$  este necesar să facem transformarea la coordonate polare a operatorului de derivare (A.20).<sup>3</sup>

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  $\varphi$  și  $r$ .

Ecuațiile de transformare între coordonatele carteziene  $(x, y)$  și coordonatele polare  $(r, \varphi)$  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  $\varphi$  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  $y/r$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \wp}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r}, \\ \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \wp}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{y}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Folosim acum (A.26):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \wp}{\partial x} &= \left(\frac{x}{r}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 \wp}{\partial r^2} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r}, \\ \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \wp}{\partial y} &= \left(\frac{y}{r}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 \wp}{\partial r^2} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

Însumând acum cele 2 ecuații de tipul (A.30) obținem:

$$\Delta \wp = \frac{\partial^2 \wp}{\partial r^2} + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} \right) \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.31})$$

Să calculăm termenii ce apar în (A.31). Derivatele de ordinul 1 ale lui  $\varphi$  sunt:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{-y}{x^2 + y^2} = -\frac{1}{r} \cdot \sin(\varphi), \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{1}{r} \cdot \cos(\varphi) \quad (\text{A.32})$$

Ceilalți termeni sunt:

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = -\sin(\varphi), \quad \frac{\partial y}{\partial \varphi} = \cos(\varphi) \quad (\text{A.33})$$

Putem acum înlocui în expresia ce apare în fața derivatei de ordinul 1 a proprietății din (A.31):

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} \right) = \frac{1}{r} \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\varphi) + \frac{1}{r} \cdot \cos(\varphi) \cdot \cos(\varphi) = \frac{1}{r} \quad (\text{A.34})$$

Înlocuind în (A.31) rezultă expresia finală a Laplacianului în coordonate polare pentru sistemele ce difuzează în simetrie cilindrică:

$$\Delta \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} \quad (\text{A.35})$$

și deci ecuația difuziei (A.1) devine:

$$\frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t} = K \cdot \left( \frac{\partial^2 \varphi(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial r} \right) \quad (\text{A.36})$$

Ecuția (A.36) se aplică cu succes în electrochimie, atunci când electrozii folosiți induc o simetrie cilindrică difuziei.<sup>4</sup>

## Referințe

<sup>1</sup> Deen W. M., *Analysis of Transport Phenomena (Topics in Chemical Engineering)*, Oxford Univ. Press; ISBN: 0195084942, 1998.

<sup>2</sup> Silebi C. A., Schiesser W. E., *Computational Transport Phenomena: Numerical Methods for the Solution of Transport Problems*, Cambridge Univ. Press, ISBN: 0521556538, 1997.

<sup>3</sup> Slattery J. C., *Advanced Transport Phenomena*, Oxford Univ. Press, ISBN: 0198534116, 1975.

<sup>4</sup> Cussler E. L., *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge Univ. Press; ISBN: 0521564778, 1997.

## SUBIECTE DE VERIFICARE

### Noțiuni fundamentale

1. Molul și definiția 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. Definiția 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. Definirea 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.
36. Principiul întâi al termodinamicii poate fi enunțat astfel:
- A. Lucrul efectuat de sistem este egal cu căldura primită, indiferent de starea inițială și finală;
  - B. Lucrul efectuat de sistem este egal cu căldura primită, dacă energia internă rămâne neschimbată;
  - C.  $dG$  este egal cu zero;
  - D.  $dS = 0$ ;
  - E. nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.

### **O privire matematică asupra Principiului I al termodinamicii**

37. Diferențiale exacte și inexacte și semnificația lor în termodinamică.
38. Relațiile lui Maxwell.
39. Deducerea expresiei de variație a energiei interne cu temperatura la presiune constantă.
40. Deducerea expresiei de variație a entalpiei cu temperatura la volum constant
41. Relația între capacitățile calorice la volum constant și presiune constantă pentru un gaz ideal.
42. Experiența lui Joule.
43. Transformări adiabatice.

44. La deducerea randamentului ciclului Carnot nu este necesar să se apeleze la:
- A. expresia lucrului mecanic de detentă;
  - B. legea gazelor perfecte;
  - C. expresia  $dH = C(p) dT$ ;
  - D. principiul întâi;
  - E. nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.
45. Indicați condițiile în care relația  $pV = \text{const.}$  este valabilă:
- A. la  $Q = 0$ ;
  - B. la  $T = \text{const.}$ ;
  - C. la timp și compoziție constante;
  - D. la  $\Delta C_T = \text{const.}$ ;
  - E. în alte condiții.
46. Semnul lui  $dU$  indică sensul fenomenelor:
- A. la  $p$  și  $T$  const.;
  - B. la  $V$  și  $T$  const.;
  - C. la  $S$  și  $T$  const.;
  - D. la  $S$  și  $V$  const.;
  - E. nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.

### **Principiul II al termodinamicii și consecințele sale**

47. Formularea Kelvin a principiului al II-lea, referitoare la mașinile termice.
48. Definirea unui proces spontan și interpretarea sa.
49. Formularea principiului II cu ajutorul entropiei.
50. Formularea inegalității Clausius pentru variația entropiei.
51. Criteriile pentru procese spontane în funcție de entropie, energie internă și entalpie.
52. Definirea energiei Helmholtz și energiei Gibbs și criterii pentru procese spontane.
53. Potențialul chimic al unei substanțe într-un amestec și deducerea ecuației fundamentale a termodinamicii chimice.
54. Lucrul mecanic de neexpansiune  $w_{n,\text{rev}}$  și exprimarea acestuia în funcție de energia Gibbs.

55. Principiul al doilea al termodinamicii poate fi enunțat astfel:

- A. Lucrul efectuat de sistem este egal cu căldura primită, indiferent de starea inițială și finală;
- B.  $dS$  este mai mic sau egal cu zero;
- C. Într-un sistem izolat entropia crește sau rămâne constantă;
- D. Lucrul efectuat de sistem este egal cu căldura primită, dacă energia internă rămâne neschimbată;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.

### **O privire matematică asupra principiului II al termodinamicii**

56. Descompunerea unui ciclu oarecare într-o sumă de cicluri Carnot.

57. Exprimarea entropiei în funcție de entropia la 0 K.

58. Relația între capacitățile calorice la volum constant și presiune constantă pentru o substanță oarecare.

60. Teorema calorică a lui Nernst pentru variația de entropie care însoțește o transformare la 0K.

61. Principiul al III-lea al termodinamicii, entropii conform principiului al III-lea pentru substanțe și definirea entropiei standard de reacție.

62. Introducerea potențialului chimic și variația cu presiunea a potențialului chimic al unui gaz ideal.

63. Care dintre afirmațiile de mai jos este adevărată?

- A.  $dG \leq 0$  la T și p const.;
- B.  $dS \leq 0$  la T și p const.;
- C.  $dH \leq 0$  la T și V const.;
- D.  $dU \leq 0$  la p și S const.;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.

64. Evoluția unui sistem izobar și izoterm are loc în sensul:

- A. creșterii lui S;
- B. scăderii lui U;
- C. scăderii lui G;
- D. scăderii lui S;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.

65. Potențialul chimic la S și p const. este:
- Entalpia substanței în amestec;
  - Potențialul electric al substanței pure;
  - Entalpia liberă a substanței în amestec;
  - Energia liberă a substanței în amestec;
  - nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.
66. Un sistem izolat evoluează spontan în sensul...
- scăderii energiei libere Helmholtz;
  - creșterii entropiei;
  - scăderii entalpiei;
  - scăderii energiei libere Gibbs;
  - nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.
67. Care dintre expresiile de mai jos este adevărată?
- $dS = dQ(\text{rev}) / T$  ;
  - $dS = dQ(\text{rev}) / dT$ ;
  - $dS = dQ(\text{irev}) / T$ ;
  - $dS = dQ(\text{irev}) / dT$ ;
  - nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.

### **Dinamica și echilibrul tranzițiilor de fază**

68. 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.
69. Semnificația punctului de topire, punctului de fierbere, temperaturii critice și a punctului triplu.
70. Interpretarea diagramelor de fază pentru trei substanțe reprezentative.
71. Să se exprime echilibrele de fază prin potențialul chimic al fazelor și dependența echilibrului de fază de temperatură și presiune.
72. 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.

73. Definiția termenilor de fază, component și varianță a unui sistem.
74. Enunțarea legii fazelor și aplicarea sa la diagramele de fază în sisteme monocomponente.
75. Deducerea legii fazelor din egalitatea potențialelor chimice ale unei substanțe în toate fazele.
76. Folosirea diagramelor de fază triunghiulare.
77. Câte faze are un sistem format din 2 litri  $\text{HCl}(\text{g})$ , 2 litri  $\text{NH}_3$  și 1 kg  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?
- A. două faze;
  - B. o fază;
  - C. 3 faze;
  - D. 4 faze;
  - E. nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.
78. Câți componenți are un sistem format din 2 litri  $\text{N}_2$ , 1 litru  $\text{O}_2$ , 1 litru He și 3 litri Ar?
- A. 2 componenți;
  - B. 3 componenți;
  - C. 1 component;
  - D. 4 componenți;
  - E. nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.
79. Câte faze are un sistem format din 2 bulgări de carbonat de calciu, 3 bucăți de oxid de calciu și  $\text{CO}_2$ ?
- A. 3 faze;
  - B. 2 faze;
  - C. o fază;
  - D. 4 faze;
  - E. nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.
80. Câți componenți are un sistem format din 2 litri  $\text{HCl}(\text{g})$ , 1 litru  $\text{NH}_3$ , 1 litru  $\text{N}_2$  și 1 kg  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?
- A. 3 componenți;
  - B. 2 componenți;
  - C. 1 component;
  - D. 4 componenți;
  - E. nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.

## Echilibru chimic

81. Scrieți constanta  $K_a$  pentru acidul HF?
- $K_a = [F^-]/[H^+]$
  - $K_a = [HF]/[F^-]$
  - $K_a = [HF]/[H^+][F^-]$
  - $K_a = [F^-]/[H_2F^+]$
  - nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

## Cinetica chimică

82. Definiția avansării reacției și a energiei Gibbs de reacție.
83. Tehnicile pentru măsurarea concentrațiilor reactanților și produșilor.
84. Definiția vitezei de reacție;
85. Semnificația legii de viteză și constantei de viteză de reacție.
86. Definiția ordinului de reacție și ordinului global de reacție.
87. Metoda izolării pentru simplificarea determinării ordinului de reacție și metoda vitezelor inițiale.
88. Legi de viteză integrate pentru reacții de ordinul I și II.
89. Reacții în apropiere de echilibru și relația cu constanta de echilibru.
90. Ecuația Arrhenius și parametri Arrhenius de reacție.
91. În care caz energia de activare poate avea valoare negativă?
- în nici un caz;
  - în cazul unor preechilibre exoterme;
  - în cazul temperaturilor înalte;
  - în cazul reacțiilor între radicali;
  - răspunsurile nu corespund.

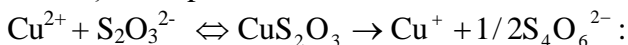
## Examinarea legilor de viteză de reacție în funcție de mecanism

92. Mecanismul de reacție descris prin reacții elementare și clasificarea constantelor de viteză după molecularitatea lor.
93. Legile de viteză pentru reacțiile elementare monomoleculare și bimoleculare.

94. Aproximația stării staționare la reacțiile consecutive.
95. Aproximația preechilibrului la reacțiile consecutive.
96. Mecanismul Michaelis-Menten de acțiune a enzimelor.
97. Într-un sistem cu volum constant, care dintre expresiile de mai jos corespunde vitezei de oxidare a fierului la FeO?
- $-d[\text{Fe}]/dt$ ;
  - $d[\text{Fe}]/dt$ ;
  - $d[\text{N}_2]/dt$ ;
  - $d[\text{O}_2]/dt$ ;
  - nici una.
98. Care este timpul de înjumătățire al descompunerii HI, dacă legea vitezei este  $v = k \cdot c^2$ ?
- $1/k$ ;
  - $\ln 2/k$ ;
  - $1/k \cdot c_0$ ;
  - $k \cdot m \cdot c_0$ ;
  - nici unul dintre răspunsuri nu este corect.
99. Pentru legea cinetică  $v = k[\text{A}][\text{B}]$ ,  $k$  se exprimă în:
- $l/\text{mol} \cdot \text{s}$ ;
  - $\text{mol}/l \cdot \text{s}$ ;
  - $l/\text{s}$ ;
  - $\text{mol}/l$ ;
  - în alte unități.
100. Care dintre reacțiile următoare este o reacție succesivă?
- $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ ;
  - $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ ;
  - $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
  - $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$ ;
  - nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.
101. Ce fel de mecanism implică următoarea reacție :
- $$\text{S} + \text{C} \rightleftharpoons \text{SC}$$
- $$\text{SC} + \text{R} \xrightarrow{k_2} \text{P} + \text{C} ?$$
- ciocnire bimoleculară;
  - ciocnire unimoleculară;

- C. succesiune de ciocniri bimoleculare, 2 etape;
- D. ciocnire trimoleculară;
- E. nici unul din răspunsuri nu este corect.

102. Ce tip de reacție, din punct de vedere cinetic este



- A. cu preechilibru
- B. reacție opusă (reversibilă)
- C. reacție succesivă
- D. reacție consecutivă
- E. răspunsurile anterioare nu corespund.

### Reacții complexe și mecanismul lor

103. Etapele reacțiilor înlănțuite.

104. Legile de viteză ale reacțiilor înlănțuite utilizând aproximația stării staționare.

105. Fenomenul de explozie termică.

106. Ce sunt catalizatorii, cum pot fi clasificați și ce sunt enzimele.

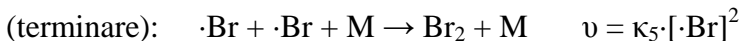
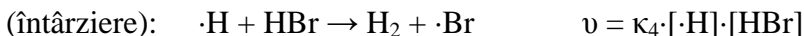
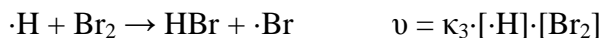
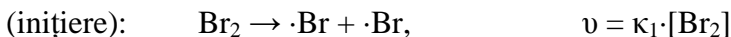
107. Efectul catalizei omogene asupra vitezei de reacție.

108. Rolul autocatalizei în cinetica chimică.

109. Mecanismul Lotka-Volterra al oscilației chimice.

110. Modelul brusselator, ca exemplu de oscilație chimică.

111. Ce reprezintă M în următorul mecanism înlănțuit radicalic:



- A. atom;
- B. moleculă de hidrogen;
- C. molecula martor;

- D. orice substanță;
- E. nici unul din răspunsuri nu este corect.

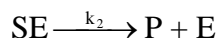
112. Care este o etapă de propagare a lanțului dintre cele de mai jos?

- A.  $AB \rightarrow \bullet A + \bullet B$ ;
- B.  $\bullet A + AB \rightarrow AA + \bullet B$ ;
- C.  $\bullet A + AB \rightarrow \bullet A + AB$ ;
- D.  $\bullet A + \bullet B \rightarrow AB$
- E. nici unul dintre răspunsuri nu corespunde.

113. Ce sunt reacțiile complexe?

- A. reacții ce au loc prin mecanisme care implică mai multe etape elementare;
- B. reacții elementare;
- C. reacții de ordinul I;
- D. reacții de ordin II;
- E. nici unul dintre răspunsuri nu este corect.

114. Ce fel de mecanism implică următoarea reacție :  $E + S \rightleftharpoons SE$



- A. ciocnire bimoleculară;
- B. ciocnire unimoleculară;
- C. succesiune de ciocniri bimoleculare, 2 etape, cataliză enzimatică;
- D. ciocnire trimoleculară.
- E. nici un răspuns nu este corect.

115. Etapa de inhibare a lanțului are loc atunci când:

- A. se adaugă un catalizator în reacție;
- B. se combină liber propagatorii de lanț;
- C. se alege altă cale de eliminare a propagatorilor de lanț decât combinarea liberă a acestora;
- D. nici unul dintre răspunsuri nu este corect;
- E. toate răspunsurile sunt corecte.

### Dinamica moleculară de reacție

116. Teoria ciocnirilor în cinetica chimică pentru reacții bimoleculare și semnificația energiei de activare și a factorului preexponențial din ecuația lui Arrhenius.

117. Influența factorului steric în teoria ciocnirilor.
118. Cele două legi ale lui Fick.
119. Reacții în soluție controlate difuziv.
120. Formularea ecuației de bilanț de material în reacțiile controlate difuziv.
121. Formularea teoriei complexului activat în termenii coordonatei de reacție și a stării de tranziție.
122. Interpretarea modelului suprafețelor de potențial.

### **Anexa**

123. Exprimarea ecuației difuziei pentru coordonate carteziane.
124. Exprimarea ecuației difuziei pentru o simetrie sferică.
125. Exprimarea ecuației difuziei pentru o simetrie cilindrică.

## BIBLIOGRAFIE GENERALĂ

1. Atkins P. W., *Physical chemistry*, 2-nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1982.
2. Atkins P. W., Trapp C. A., *Exerciții și probleme rezolvate de chimie-fizică*, Ed. Tehnică, București, 1997.
3. Atkins P. W., *Tratat de chimie-fizică*, Ed. Tehnică, București, 1996.
4. Ausländer I., *Chimia-fizică*, Ed. Institutului Politehnic, București, 1951.
5. Bâldea I., Mathe I., Schmidt E., *Calculule și probleme de chimie-fizică*, U.B.B., Cluj-Napoca, 1974.
6. Bâldea I., *Some Advanced Topics in Chemical Kinetics*, Cluj University Press, Cluj-Napoca, 2000.
7. Bednar V., Bednar H., *Chimie-fizică generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1978.
8. Beldie C., Ionescu G., *Chimie-fizică*, Institutul Politehnic „Gh. Asachi”, Iași, 1987.
9. Bourceanu G., *Chimie fizică*, Ed. I.P. Iași, 1989.
10. Cădariu I., *Chimie-fizică*, vol. II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971.
11. Chiriac A., Chiriac V., *Curs de chimie-fizică generală; pentru uzul studenților*, Tipografia Universității, Timișoara, 1987.
12. Connors K. A., *Chemical Kinetics*, VCH, 1990.
13. Copeland R., *Enzymes*, Ed. Wiley, 2000.
14. Davidescu C., Păcurariu C., *Curs de chimie-fizică pentru subingineri*, Institutul Politehnic „Traian Vuia”, Timișoara, 1990.
15. Denbigh K. G., *The Principle of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press, Great Britain, 1971.

16. Dubois B., *Thermodynamique équilibres, cinétique et chimie métallurgique: cours et exercices corrigés*, Editure Ellipses, Paris, 1997.
17. Hirst D. M., *Mathematics for Chemists*, Macmillan, London, 1983.
18. Isac V., Hurduc N., *Chimie fizică. CINETICĂ chimică și cataliză*, Ed. Știința, Chișinău, 1994.
19. Jäntschi L., Ungureșan Mihaela-Ligia, *Chimie-Fizică. CINETICĂ și Dinamică Moleculară*, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca, 2001.
20. Landauer O., Geană D., Iulian O., *Probleme de chimie-fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.
21. Moore J. W., Pearson R. G., *Kinetics and Mechanisms*, 3-rd edition, Ed. Wiley, New York, 1981.
22. Moore W. J., *Physical chemistry*, 5-th edition, Longmans Scientific and Technical, London, 1987.
23. Murgulescu I. G., R. Vâlcu, *Introducere în chimia-fizică*, vol. III, Ed. Academiei R.S.R., București, 1982.
24. Násér K. H., *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988.
25. Nenițescu C. N., *Chimie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1985.
26. Niac G., Schonberger E., *Chimie-fizică*, vol. III, Ed. Tehnică, București, 1970.
27. Niac. G, Voiculescu V., Bâldea I., Preda M., *Formule, tabele, probleme de chimie-fizică*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984.
28. Oniciu L., Zsakó I., *Chimie-fizică - Stările de agregare și termodinamica chimică*, Ed. Tehnică, București, 1968.
29. Rock P. A., *Chemical Thermodynamics*, University Science Books, Mill Valley, 1983.

30. Sava L., *Chimie fizică și coloidală*, lito, Universitatea Sibiu, 1992.
31. Săndulescu D., *Chimie-fizică*, vol. I, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1979.
32. Schneider A., *Cinetica chimică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974.
33. Schwabe K., *Physikalische Chemie*, Band 1-2, Berlin, Akademie Verlag, 1975.
34. Schwetick K., Dunken H., Pretzschner G., *Chemische Kinetik*, Leipzig, VEB, 1982.
35. Stanley H. E., *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Claredon Press, Oxford, 1971.
36. Steinfeld J., Francisco J., Hase W., *Chemical Kinetics and Dynamics*, Ed. Prentice Hall, 1989.
37. Stepanov N. F., Frlzkina E., Filippov G. G., *Metode ale algebrei liniare în chimia-fizică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1980.
38. Sternberg S., Landauer O., Mateescu C., Geană D., Vișan T., *Chimie-fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
39. Sykes A. G., *Kinetics of Inorganic Reactions*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
40. Tobe M. L., *Inorganic Reactions mechanisms*, Thomas Nelson, London, 1972.
41. Tribunescu P., *Chimie-fizică*, vol. II, lito, Timișoara, 1979.
42. Țițeica Ș., *Termodinamica*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1982.
43. Vâlcu R., *Termodinamica chimică*, Ed. Tehnică, București, 1994.
44. Zeno A., *Chimie-fizică - Termodinamică chimică*, U.B.B. lito, Cluj-Napoca, 1989.