

UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI” IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI

Prof. Dr. Chim. Margareta Gabriela CIOBANU

CHIMIE

- note de curs -

2016

CUPRINS

Cap. I. NOȚIUNI INTRODUCTIVE	8
1. Chimia, o știință a naturii.....	8
2. Materia și formele ei de existență.....	8
3. Substanțe.....	9
4. Atomi și molecule.....	11
5. Noțiuni de calcul stoechiometric	11
5.1. Masă atomică, masă moleculară, mol	11
5.2. Echivalent chimic și echivalent – gram	13
5.3. Legi fundamentale ale chimiei	13
 Cap. II. STRUCTURA ATOMULUI	 16
1. Structura atomului.....	16
1.1. Descoperirea electronului.....	16
1.2. Descoperirea protonului.....	18
1.3. Descoperirea neutronului.....	19
1.4. Radioactivitatea naturală și structura atomului.....	20
1.5. Spectrele atomice și structura atomului.....	21
2. Modele atomice.....	24
2.1. Modelul atomic precuantic (static).....	25
2.2. Modelul atomic nuclear (dinamic).....	25
2.3. Modelul atomic cuantic.....	26
2.3.1. Teoria cuantelor.....	26
2.3.2. Modelul atomic al lui Bohr.....	27
2.3.3. Modelul atomic Bohr – Sommerfeld.....	32
2.3.4. Momentul magnetic orbital.....	34
2.3.5. Momentul magnetic de spin.....	36
2.4. Modelul atomic mecanic cuantic – ondulatoriu.....	37
2.5. Orbitalii atomici și numerele cuantice.....	40
2.6. Formarea structurilor (configurațiilor) electronice ale atomilor	45

3. Clasificarea periodică a elementelor chimice. Tabelul Periodic al elementelor	47
3.1. Proprietăți periodice și neperiodice ale elementelor.....	48
Cap. III. LEGĂTURI CHIMICE.....	54
1. Teoria clasică (electronică) a legăturii chimice.....	54
1.1. Legătura ionică.....	55
1.2. Legătura covalentă.....	58
1.3. Legătura metalică.....	63
2. Teoria mecanic – cuantică a legăturii chimice.....	64
2.1. Legătura covalentă și legătura ionică.....	65
2.1.1. Tipuri de orbitali moleculari și de legături covalente.....	67
2.1.2. Diagramele de energie ale orbitalilor moleculari. Formarea moleculelor	70
2.1.3. Hibridizarea orbitalilor atomici. Orbitali moleculari hibridi	73
2.2. Legătura metalică.....	78
2.2.1. Proprietățile metalelor.....	81
3. Legături fizice intermoleculare.....	83
3.1. Legături (forțe) van der Waals.....	84
3.2. Legătura de hidrogen.....	87
Cap. IV. STĂRILE DE AGREGARE ALE MATERIEI.....	91
1. Starea gazoasă.....	92
2. Starea lichidă.....	95
2.1. Proprietăți generale ale lichidelor.....	96
2.2. Topituri.....	101
3. Starea solidă.....	101
3.1. Rețele cristaline.....	102
3.2. Tipuri de solide cristaline	106
3.3. Defecte ale rețelelor cristaline.....	108
3.4. Benzi de energie într-un cristal.....	110
Cap. V. TERMODINAMICĂ CHIMICĂ ȘI TERMOCHIMIE.....	115
1. Aspecte generale.....	115
2. Noțiuni fundamentale în termodinamică.....	115

2.1. Sisteme termodinamice.....	115
2.2. Starea termodinamică. Echilibrul termodinamic.....	116
2.3. Procese termodinamice. Noțiunile de căldură și de lucru mecanic.....	119
3. Principiul zero al termodinamicii. Noțiunea de temperatură.....	122
4. Principiul I al termodinamicii.....	123
4.1. Energia internă.....	123
4.2. Echivalența dintre căldură și lucru mecanic.....	125
4.3. Entalpia.....	126
5. TERMOCHIMIE.....	132
5.1. Căldura de reacție.....	132
5.1.1. Căldura (entalpia) standard de formare.....	134
5.1.2. Căldura (entalpia) standard de combustie.....	136
5.2. Legile termochimiei.....	137
5.2.1. Legea Lavoisier – Laplace.....	137
5.2.2. Legea lui Hess.....	138
5.2.3. Legea lui Kirchhoff.....	139
5.3. Calorimetrie	140
5.3.1. Coeficienți calorici	140
5.3.2. Elemente de calorimetrie	143
6. Principiul II al termodinamicii.....	148
6.1. Ciclul Carnot.....	148
6.2. Entropia.....	155
6.3. Potențiale termodinamice.....	159
6.4. Potențiale chimice.....	163
Cap. VI. ECHILIBRE TERMODINAMICE	167
1. Echilibre fizice	167
2. Echilibre chimice.....	169
2.1. Legea echilibrului chimic (legea acțiunii maselor).....	169
2.2. Factorii care influențează echilibrul chimic.....	172
2.3. Echilibre ionice.....	175
Cap. VII. CINETICĂ CHIMICĂ.....	176
1. Viteza de reacție.....	176
2. Teorii în cinetica chimică	180

3. Clasificarea reacțiilor chimice din punct de vedere cinetic.....	180
3.1. Reacții de ordinul I.....	181
3.2. Reacții de ordinul II.....	183
4. Factorii care influențează viteza de reacție.....	185
4.1. Influența concentrației reactanților asupra vitezei de reacție.....	185
4.2. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție.....	185
4.3. Influența catalizatorilor asupra vitezei de reacție.....	188
Cap. VIII. ELECTROCHIMIE.....	191
1. ECHILIBRE IONICE ÎN SOLUȚII DE ELECTROLIȚI.....	193
1.1. Electroliți.....	193
1.1.1. Teoria disociației electrolitice	193
1.1.2. Teoria electroliților tari.....	196
1.1.3. Echilibrul protolitic al apei. Produsul ionic al apei.....	197
1.1.4. Teoria protolitică a acizilor și bazelor.....	199
1.1.5. Ioni în soluțiile de acizi, baze și săruri.....	201
1.2. Conducția electrică în soluțiile de electroliți.....	206
1.2.1. Viteza de migrare a ionilor în soluție.....	206
1.2.2. Numere de transport.....	209
1.2.3. Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți.....	212
1.2.4. Electroliți tari și electroliți slabi.....	220
2. PROCESE DE ELECTROD. ECHILIBRE IONICE CU SCHIMB DE ELECTRONI	222
2.1. Noțiunea de electrod.....	224
2.2. Potențialul de electrod.....	225
2.2.1. Electrozi de referință. Determinarea potențialului de electrod ...	228
2.2.2. Seria potențialelor electrochimice.....	230
2.3. Surse electrochimice de energie. Pile galvanice.....	233
2.3.1. Tipuri de pile galvanice.....	234
2.4. ELECTROLIZA.....	242
2.4.1. Polarizarea și supratensiunea la electrozi.....	244
2.4.2. Relații cantitative ale electrolizei.....	248
2.4.3. Aplicații ale electrolizei.....	250
2.5. COROZIUNEA METALELOR.....	255
2.5.1. Coroziunea chimică.....	258

2.5.1.1. Termodinamica coroziunii chimice.....	260
2.5.1.2. Cinetica coroziunii chimice.....	261
2.5.1.3. Exemple de coroziune chimică.....	263
2.5.2. Coroziunea electrochimică.....	264
2.5.2.1. Termodinamica coroziunii electrochimice.....	267
2.5.2.2. Cinetica coroziunii electrochimice.....	269
2.5.3. Protecția metalelor și a aliajelor metalice împotriva coroziunii...	273
Cap. IX. APA.....	277
1. Structura apei.....	277
2. Apa pură	280
3. Proprietățile fizice ale apei.....	281
4. Proprietățile chimice ale apei.....	289
5. Apa naturală	293
5.1. Caracteristicile apelor naturale	293
5.1.1. Interacții apă ÷ atmosferă	294
5.1.2. Interacții apă ÷ litosferă	297
5.2. Compoziția fizico - chimică a apelor naturale	304
5.2.1. Caracteristici de calitate a apei	305
5.2.1.1. Indicatori de calitate ai apei	306
5.2.1.2. Duritatea apei	317
6. Metode de condiționare a apei naturale.....	319
6.1. Procese de purificare a apelor naturale.....	321
6.2. Procese de corectare a calității apei industriale	322
6.3. Epurarea apelor reziduale.....	326
Cap. X. COMBUSTIBILI.....	328
1. COMBUSTIBILI CHIMICI.....	328
1.1. Caracteristicile combustibililor chimici.....	329
1.1.1. Compoziția chimică	329
1.1.2. Puterea calorică.....	333
1.1.3. Arderea combustibililor.....	335
1.1.3.1. Calculul arderii combustibililor.....	336
1.2. Combustibili pentru motoare cu ardere internă.....	341
1.2.1. Benzine.....	342

1.2.2. Motorine.....	344
1.2.3. Combustibili pentru turbomotoare.....	349
1.2.4. Ameliorarea caracteristicilor combustibililor (aditivarea).....	351
Cap. XI. MATERIALE AUXILIARE FOLOSITE ÎN INDUSTRIE	353
1. COMPUȘI MACROMOLECULARI (POLIMERI).....	353
1.1. Clasificări ale compușilor macromoleculari.....	354
1.2. Obținerea compușilor macromoleculari.....	355
1.3. Structura și proprietățile compușilor macromoleculari.....	360
1.3.1. Proprietăți fizico - chimice, termice și mecanice.....	361
1.3.2. Proprietăți electrice.....	369
1.4. Compuși macromoleculari utilizați în tehnică.....	371
2. LUBRIFIANȚI.....	389
2.1. Regimuri de frecare / ungere.....	389
2.2. Clasificarea lubrifiantilor.....	392
2.2.1. Lubrifianti solizi.....	392
2.2.2. Lubrifianti gazoși.....	393
2.2.3. Lubrifianti lichizi.....	394
2.3. Proprietăți ale lubrifiantilor lichizi.....	397
2.3.1. Caracteristici fizice de curgere. Viscositatea.....	397
2.3.2. Caracteristici de ungere. Onctuositatea.....	402
2.3.3. Caracteristici de stabilitate, puritate și de identificare.....	402
2.4. Aditivi pentru uleiurile lubrifiante.....	403
ANEXE	407
BIBLIOGRAFIE	408

Capitolul I. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

1. Chimia, o știință a naturii

Fiecare știință a naturii (fizica, chimia și biologia) se ocupă cu un anumit mod de organizare a materiei și de formele de mișcare inerente ei.

***Chimia** se poate defini ca fiind știința care studiază compoziția, structura și proprietățile substanțelor, transformările unei substanțe în alta, precum și energia implicată în aceste transformări.*

Volumul imens de informații de natură chimică, acumulat în timp, a determinat apariția ramurilor de cercetare în chimie. **Chimia organică** se ocupă de combinațiile foarte numeroase ale carbonului. **Chimia anorganică** urmărește studierea elementelor chimice și a combinațiilor lor anorganice. **Chimia - fizică** studiază în principal structura materiei, modificările energiei, precum și legile, principiile și teoriile care explică transformările materiei dintr-o formă în alta. **Chimia analitică** se ocupă cu identificarea, separarea și determinarea cantitativă a compoziției diferitelor substanțe. **Biochimia**, aflată la limita dintre chimie și biologie, studiază fenomenele chimice care au loc în organismele vii și natura substanțelor care intră în alcătuirea materiei vii. În orice caz, granițele dintre aceste ramuri ale chimiei sunt arbitrarii și greu de delimitat.

2. Materia și formele ei de existență

Cea dintâi preocupare a chimiei, ca știință a naturii, este cea de a studia forma chimică de mișcare a materiei.

Universul se compune din **materie**. Materia, ca realitate obiectivă, se manifestă sub două forme și anume, ca **substanță** și **câmp**, forme strâns interconectate.

Substanța este acea parte a materiei care apare sub formă de particule, posedă masă, ocupă un spațiu, se deplasează cu viteze mai mici ca viteza luminii.

Una din proprietățile importante ale substanței este **masa**, care reprezintă cantitatea de materie conținută de aceasta. Masa (m) este o mărime scalară¹ și are ca unitate de măsură kilogramul [kg]. Masa unui corp în repaus (masa statică) nu se modifică, chiar dacă pot

¹ **Mărimile scalare** sunt mărimile caracterizate complet de un număr și o unitate de măsură. De exemplu: masa, lungimea, timpul, densitatea, energia etc.

Mărimile vectoriale sunt mărimi fizice caracterizate și printr-o anumită orientare, exprimată printr-un vector. Elementele unui vector sunt: punctul de aplicație, direcția, sensul și mărimea sa. Mărimi vectoriale sunt: forța, viteza, accelerația, impulsul etc.

apărea alte transformări ale materiei respective. Masele corpurilor variază în limite largi de valori, de la cele enorme ale planetelor, la cele foarte mici (de ordinul 10^{-25} kg) ale atomilor.

Câmpul este forma de materie caracterizată în special prin **energie**. Deosebim câmpul gravitațional, câmpul electrostatic, internuclear etc. Oricare ar fi natura ei, în toate sistemele, energia totală se prezintă sub două forme: energie cinetică și energie potențială. Energia mecanică, căldura, lumina, energia electrică, energia chimică etc., reprezintă forme curențe ale energiei cinetice și potențiale. **Energia cinetică** desemnează energia intrinsecă a unui corp aflat în mișcare, iar **energia potențială** este energia pe care o înmagazinează un corp datorită poziției lui în raport cu alte corpuri, determinând capacitatea lui de a efectua un lucru (mecanic, de exemplu).

Ex: Un bolovan pe malul unei ape (Fig. I.1). Datorită poziției sale, la o altitudine mai mare față de apă, bolovanul posedă o energie (energie potențială, Fig. I.1a) care ar putea fi folosită pentru a se rostogoli în apă. Când bolovanul se rostogolește spre apă, energia sa potențială este convertită în energie cinetică (Fig. I.1b).



Figura I.1. Manifestări ale energiilor potențială și cinetică.

Ținând cont de cele amintite anterior, se poate afirma că materia se manifestă sub două forme: corpuscular și ondulatoriu, fiind în același timp continuă (sub formă de câmp) și discontinuă (sub formă de substanță).

Proprietățile materiei sunt mișcarea, veșnicia și unicitatea:

- Nu există materie lipsită de mișcare, după cum nu există mișcare care să nu fie legată de o formă sau alta a materiei.

Ex.: mișcarea mecanică, fizică, chimică, biologică, mișcarea socială etc.

- Materia este eternă și infinită în timp și spațiu, ea fiind indestructibilă. La baza materiei stă atomul. Deci, materia rămâne una și aceeași în toate transformările ei, indiferent de natura acestor transformări.

3. Substanțe

În natură întâlnim o varietate infinită de forme concrete ale materiei, calitativ diferențiate în **substanțe pure** și **amestecuri de substanțe** (de ex.: soluțiile).

Substanțele sunt specii materiale cu proprietăți chimice identice în toată masa lor, care se caracterizează prin compoziție constantă, invariabilă.

Numim **substanță pură**, substanța care se caracterizează prin: proprietăți fizice invariabile, în condiții identice; compoziție chimică bine determinată.

Din punct de vedere chimic, substanțele pure pot fi **omogene** (substanțele elementare sau simple) și **eterogene** (substanțele compuse).

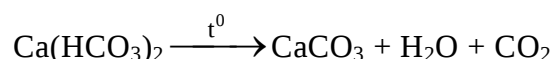
Substanțele elementare sau **simple** sunt substanțele care nu pot fi descompuse în substanțe mai simple prin metode fizice sau chimice. Sunt substanțele care conțin aceeași specie de atomi. Din această categorie fac parte:

- elementele chimice (112) din Sistemul Periodic, formate din atomi identici;
- substanțele simple, formate din molecule ce conțin aceeași specie de atomi.

Ex.: H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , O_3 , P_4 , S_8 etc.

Substanțele compuse, numite și **combinații chimice**, sunt substanțe ale căror molecule sunt formate din mai multe specii atomice. Ele pot fi descompuse în elementele constitutive sau în substanțe compuse mai simple.

Ex.: descompunerea dicarbonatului de calciu:



Substanțele compuse se clasifică în substanțe anorganice (~ 4 % din totalul de combinații chimice) și substanțe organice (~ 96 %).

În studiul substanțelor, chimia se ocupă în mod special cu:

- **compoziția substanțelor**, adică natura particulelor simple care intră în componența lor;
- **structura substanțelor**, respectiv poziția spațială, reciprocă a particulelor componente;
- **proprietățile fizice ale substanțelor**, adică acele însușiri ale substanțelor, măsurabile și exprimabile prin valori numerice (constante fizice), prin care o substanță se deosebește de celelalte;

Ex.: temperatura de topire, temperatura de fierbere, densitatea, indicele de refracție, spectrele optice, proprietăți electrice, proprietăți magnetice etc.

- **proprietățile chimice ale substanțelor** (reacțiile substanțelor), adică transformările lor în alte substanțe;
- răspândirea substanțelor în natură;
- extragerea, separarea și prepararea substanțelor;
- utilizările substanțelor în diverse domenii.

4. Atomi și molecule

Încă din secolul V î.d.H., filozofii greci *Leucip* și *Democrit* au emis ipoteza că materia este discontinuă, fiind compusă din particule indivizibile pe care le-au numit **atomi** (din grecescul *a-tomos* = indivizibil).

Mult mai târziu, *J. Dalton* (1803) introduce noțiunea de **atom** pe bază experimentală, considerând că fiecare substanță este formată dintr-un anumit fel de particule foarte mici, absolut identice, de aceeași mărime și masă.

Noțiunile de **atom** și **moleculă** s-au diferențiat riguros abia odată cu punerea bazelor **teoriei atomo - moleculare** (1860), ale cărei principii sunt:

- elementele sunt alcătuite din particule indivizibile, numite **atomi**;
- toți atomii unui element au proprietăți identice;
- atomii diferitelor elemente au proprietăți diferite;
- atomii sunt unitățile transformărilor chimice, în care au loc combinări sau rearanjări de atomi. Aici, atomii nu sunt distruși, creați sau modificați;
- când atomii se combină între ei, combinarea se face în raporturi de numere întregi și rezultă particule cunoscute sub numele de **molecule**.

De aici, rezultă că:

***Atomul** este cea mai mică particulă dintr-un element chimic, care păstrează toate proprietățile fizice și chimice ale elementului.*

***Molecula** este cea mai mică particulă dintr-o substanță simplă sau compusă, care poate exista în stare liberă și care posedă proprietățile substanței respective.*

5. Noțiuni de calcul stoechiometric

5.1. Masă atomică, masă moleculară, mol

Atomii și moleculele sunt particulele de bază ale materiei; fiind particule materiale, ele au o anumită masă.

Masele reale ale atomilor se numesc **mase atomice absolute** (A_{abs}) și se exprimă în kilograme sau grame.

$$\text{Ex.: } A_{\text{abs (H)}} = 1,673 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$A_{\text{abs (O)}} = 26,557 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 26,557 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Cum aceste mase sunt greu de utilizat, în calcule se folosesc **masele atomice relative** (**A**), care se exprimă în unități atomice de masă (u.a.m.).

***Unitatea atomică de masă (u.a.m.)** reprezintă a 12-a parte din masa unui atom al izotopului $^{12}_6\text{C}$.*

$$1 \text{ u.a.m.} = 1,660 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Masa atomică relativă (*A*) (uzual numită **masă atomică**) a unui element chimic este o mărime relativă (un număr) care arată de câte ori atomul elementului respectiv este mai mare decât u.a.m. În Anexa 1 sunt prezentate masele atomice relative ale tuturor elementelor cunoscute.

$$\text{Ex.: } A_{\text{H}} = 1,008 \text{ u.a.m.} \cong 1 \text{ u.a.m.}$$

$$A_{\text{O}} = 15,995 \text{ u.a.m.} \cong 16 \text{ u.a.m.}$$

Masa moleculară relativă (*M*) (uzual numită **masă moleculară**) a unei substanțe simple sau compuse este o mărime relativă (un număr) care arată de câte ori molecula substanței respective este mai mare decât u.a.m. Practic, ea se calculează însumând masele atomice ale atomilor ce formează molecula.

$$\text{Ex.: } M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot A_{\text{H}} + 1 \cdot A_{\text{O}} = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18 \text{ u.a.m.}$$

Molul, (sau atom-gram pentru elemente, respectiv moleculă-gram pentru substanțe simple sau compuse) ca unitate de cantitate de substanță, reprezintă cantitatea în grame de substanță numeric egală cu masa ei atomică *A* (pentru elemente) sau cu masa ei moleculară *M* (pentru substanțe simple sau compuse).

Molul este cantitatea de substanță care conține atâtea particule câți atomi de C (carbon) există în 0,012 kg C^{12} sau 12 g C^{12} .

$$1 \text{ mol element} = 1 \text{ atom-g element} = A \text{ g} \quad (\text{I.1})$$

$$1 \text{ mol substanță simplă sau compusă} = 1 \text{ moleculă-g substanță} = M \text{ g} \quad (\text{I.2})$$

$$\text{Ex.: } 1 \text{ mol H} = 1 \text{ atom-g H} = A_{\text{H}} \text{ g} = 1 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol H}_2 = 1 \text{ moleculă-g H}_2 = M_{\text{H}_2} \text{ g} = 2 \text{ g}$$

Numărul de moli de substanță (*n*) se calculează cunoscând cantitatea de substanță *m* (în g):

$$\text{- pentru elemente:} \quad n = \frac{m}{A} \quad (\text{I.3})$$

$$\text{- pentru substanțe simple sau compuse:} \quad n = \frac{m}{M} \quad (\text{I.4})$$

$$\text{Ex.: } 900 \text{ g H}_2\text{O} \text{ reprezintă } 50 \text{ moli H}_2\text{O} : n = \frac{m}{M} = \frac{900}{18} = 50 \text{ moli H}_2\text{O}$$

Un mol din orice fel de substanță (element, substanță simplă sau compusă) conține același număr de particule, N_{A} , unde:

$$N_{\text{A}} = \text{numărul lui Avogadro} = \frac{1}{\text{u.a.m.}} = \frac{1}{1,660 \cdot 10^{-24}} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ particule/mol} \quad (\text{I.5})$$

$$1 \text{ mol element} = A \text{ g} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomi} \quad (\text{I.6})$$

$$1 \text{ mol substanță simplă sau compusă} = M \text{ g} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molecule} \quad (\text{I.7})$$

Un mol de gaz, în condiții normale (c.n.) de temperatură și presiune (0°C și 1 atm), ocupă un volum molar de $22,4 \text{ l}$.

$$1 \text{ mol gaz} = M \text{ g} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molecule gaz} = 22,4 \text{ l} \quad (\text{în c.n.}) \quad (\text{I.8})$$

5.2. Echivalent chimic și echivalent-gram

Echivalentul chimic al unei substanțe reprezintă un număr care arată câte părți în greutate din acea substanță se combină cu 8 părți în greutate de oxigen (sau 1,008 părți hidrogen), sau pe care le dezlocuiește din compuşii săi, prin reacții chimice.

Echivalentul - gram (E_g) al unei substanțe reprezintă echivalentul chimic al acelei substanțe exprimat în grame.

Calcularea echivalentului-gram al unei substanțe depinde de natura ei sau de reacția la care participă ea:

- pentru elemente:
$$E_g = \frac{\text{masa atomică a elementului}}{\text{valența elementului}} = \frac{A}{v} \quad (\text{I.9})$$

- pentru acizi:
$$E_g = \frac{\text{masa moleculară a acidului}}{\text{bazicitatea acidului}} = \frac{M}{\text{nr. H}^+ \text{ cedați}} \quad (\text{I.10})$$

- pentru baze:
$$E_g = \frac{\text{masa moleculară a bazei}}{\text{aciditatea bazei}} = \frac{M}{\text{nr. H}^+ \text{ acceptați}} \quad (\text{I.11})$$

- pentru săruri și oxizi:
$$E_g = \frac{\text{masa moleculară a substanței}}{\text{nr. ioni metalici} \cdot \text{valența metalului}} = \frac{M}{n \cdot v} \quad (\text{I.12})$$

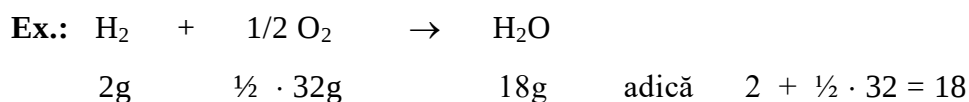
- pentru o substanță participantă la o reacție redox:

$$E_g = \frac{\text{masa moleculară a substanței}}{\text{nr. e}^- \text{ cedați sau primiți de substanță}} = \frac{M}{z} \quad (\text{I.13})$$

5.3. Legi fundamentale ale chimiei

a) Legea conservării masei (Lomonosov - Lavoisier, 1748)

Suma maselor substanțelor care intră într-o reacție chimică (a reactanților) este egală cu suma maselor substanțelor care rezultă din reacție (a produșilor de reacție).



Legea conservării masei stă la baza formulelor, ecuațiilor și calculelor chimice, permițând calcularea uneia din substanțele participante la o reacție chimică.

Este o lege universală pentru toate formele, proprietățile și manifestările materiei și face parte dintr-un principiu mai general (conservarea materiei, respectiv a masei sau elementelor și a energiei) cu aplicații în toate domeniile de activitate.

Importanța filozofică a legii conservării materiei constă în aceea că afirmă și dovedește caracterul indestructibil al materiei și caracterul ei de veșnică transformare.

b) Legea echivalențelor (Richter - Wenzel, 1791)

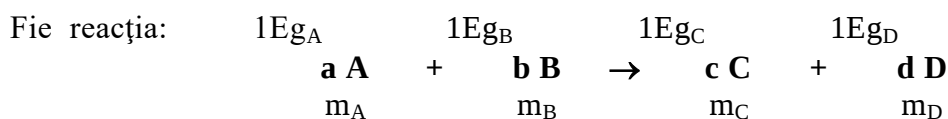
Elementele și combinațiile chimice reacționează între ele și se înlocuiesc reciproc în raporturi stricte de echivalenți-gram.

sau

Substanțele reacționează între ele în cantități proporționale cu echivalenții lor, adică în cantități echivalente și nu egale.

sau

Într-o reacție chimică substanțele reacționează echivalent la echivalent.



În urma reacției a m_A g substanță A cu m_B g substanță B, legea echivalențelor stabilește că:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{Eg_A}{Eg_B} \quad (I.14)$$

c) Legea proporțiilor multiple (J. Dalton, 1804)

Dacă două elemente se combină între ele și formează mai mulți compuși, atunci diferitele cantități dintr-unul din elemente, ce se combină cu aceeași cantitate din celălalt element, se găsesc între ele într-un raport de numere întregi și mici.

Ex.: în cazul sulfurilor fierului:

FeS raportul Fe : S este 56 : 32 sau 56 : 32 sau 2 : 2

Fe₂S₃ raportul Fe : S este 112 : 96 sau 56 : 48 sau 2 : 3

FeS₂ raportul Fe : S este 56 : 64 sau 56 : 64 sau 2 : 4

Deci, la 2 părți Fe, cantitățile de sulf se găsesc în proporția 2 : 3 : 4

Cunoscând raportul de combinare al elementelor dintr-o substanță și rapoartele numerelor întregi și mici, se poate determina compoziția oricăruia din compușii formați.

d) Legea proporțiilor constante

(legea proporțiilor definite sau legea constantei compoziției) (L.J. Proust, 1794)

Indiferent pe ce cale se obține o substanță, elementele care o alcătuiesc se unesc întotdeauna în aceleași proporții.

sau

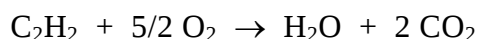
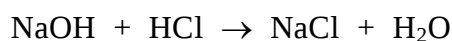
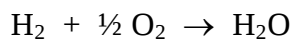
Indiferent de modul cum este obținută o substanță, ea va avea întotdeauna aceeași compoziție calitativă și cantitativă.

sau

Dacă două elemente A și B se unesc între ele pentru a forma o substanță compusă AB, atunci între masele elementelor va fi întotdeauna un raport de combinare m_A / m_B constant.

Compoziția unei substanțe se poate exprima prin raportul celor mai mici numere întregi sau, în procente.

Ex.: apa se poate obține pe mai multe căi:



- în toate cazurile: $\text{H} : \text{O} = 2 : 16 = 1 : 8$. Deci, la 2 părți H corespund 16 părți O, iar raportul simplu de numere întregi ce exprimă compoziția apei va fi 1 : 8.

Se pot determina cantitatea și compoziția unei substanțe participante la o reacție chimică dacă se cunosc cantitățile celorlalte substanțe participante la reacție. Dacă una din substanțe este în exces, atunci excesul rămâne nereacționat.

Capitolul II. STRUCTURA ATOMULUI

1. Structura atomului

În decursul secolului XIX și începutul secolului XX, prin experimente precum: descărcările electrice în gaze rarefiate, transformările radioactive, spectrele luminoase etc., s-a putut demonstra că atomul nu este o particulă "bloc", indivizibil și indestructibil, ci dimpotrivă este un edificiu complex, compus din particule mai mici (electroni, protoni, neutroni etc.).

1.1. Descoperirea electronului

Date spectaculoase asupra existenței electronilor și a repartiției acestora în atom au fost furnizate de studiul în laborator al **descărcărilor electrice în gaze rarefiate** folosind **tuburi Crookes** (tuburi de descărcare la presiune scăzută) (Fig. II.1).

La presiuni mici ($10^{-2} - 10^{-3}$ mmHg) și la diferențe de potențial dintre electrozii tubului de ordinul kilovolților, se observă că peretele din sticlă din partea opusă catodului capătă o fluorescență galben-verzuie. Acest fenomen se datorează unui flux de particule de natură materială care provin de la catod, denumite **raze catodice** (Fig. II.1).

Studiul razelor catodice a dovedit că acestea au următoarele caracteristici:

- se propagă în linie dreaptă de la catod la anod (Fig. II.1a); un obiect plasat în calea lor produce o umbră pe peretele opus catodului (Fig. II.1b);
- produc fluorescența anumitor substanțe;
- proprietățile lor sunt independente de natura materialului din care s-a confecționat catodul și de natura gazului din tub;
- sunt deviate de câmpul magnetic sau electric (Fig. II.1a); după direcția în care au fost deviate, s-a dovedit că razele catodice sunt formate din particule cu sarcină electrică negativă, pe care *G.J. Stoney* (1891) le-a numit **electroni**.

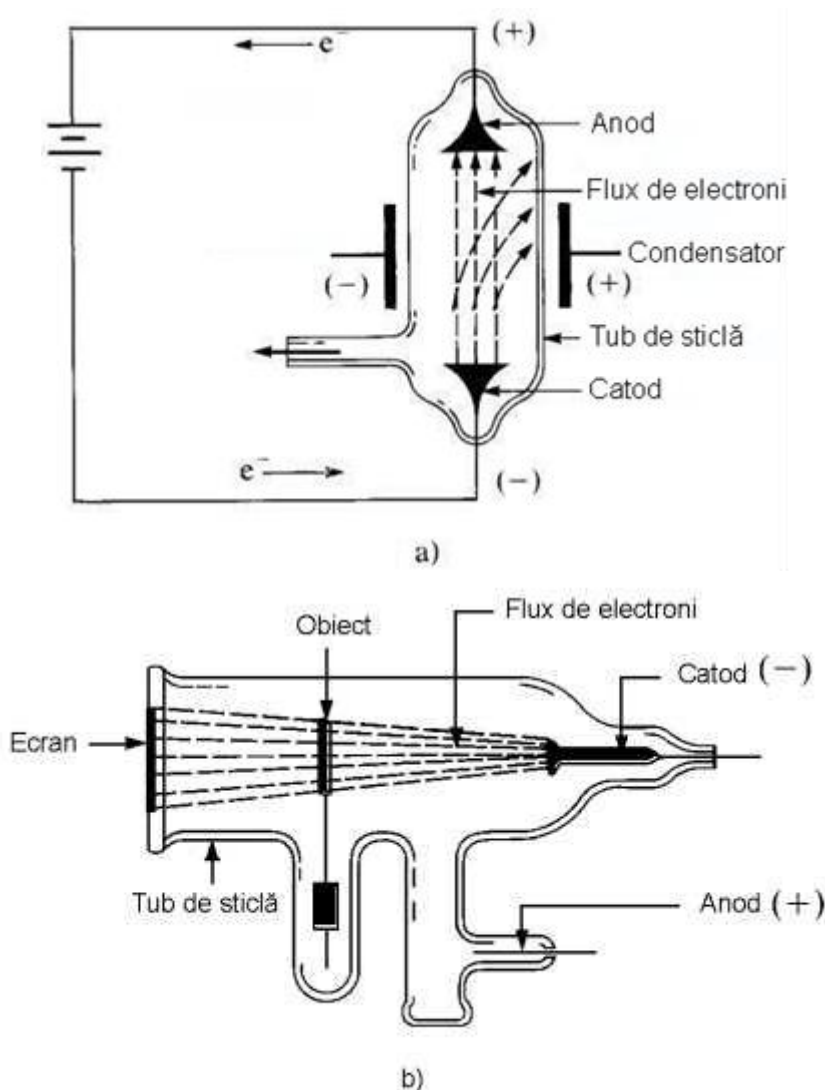


Figura II.1. Tub de descărcare la presiune scăzută pentru obținerea razelor catodice:

- În absența câmpului electric exterior, razele catodice au o traiectorie liniară de la catod la anod. În câmp electric razele catodice sunt deviate către armătura pozitivă a condensatorului;
- Un obiect amplasat în calea razelor catodice provoacă o umbră pe peretele opus catodului.

Caracteristicile electronului:

Folosind un dispozitiv în care razele catodice sunt deviate simultan în câmp electric și în câmp magnetic, *J.J. Thomson* (1897) determină **sarcina specifică** a electronului, adică raportul $e/m_e = 1,759 \cdot 10^{11} \text{ C / kg}$. Faptul că acest raport are aceeași valoare, indiferent de natura gazului prezent în tubul de descărcare și indiferent de natura catodului, a condus la ideea că electronii sunt particule universale ale materiei.

Pe baza unui număr mare de experimente, *R.A. Millikan* (1910) stabilește **sarcina electrică** a electronului, $e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Ea a devenit unitate de sarcină electrică

negativă și este numită **sarcină electrică elementară**.

Cunoscându-se raportul e/m_e și sarcina electronului e , s-a dedus și **masa de repaus a electronului**, $m_e = 9,108 \cdot 10^{-31}$ kg, respectiv 0,0005487 u.a.m., ceea ce corespunde cu 1/1837 din masa atomului de hidrogen. Având o masă neglijabilă, se poate spune că electronii din atomi practic nu contribuie la masa atomului.

Efectul termoelectric și efectul fotoelectric:

Prin încălzirea unor metale până la incandescență, acestea emit particule încărcate cu sarcină electrică negativă (electroni). Acest proces se numește emisie termică de electroni sau **efect termoelectric** (*T.A. Edison*, 1883). El este sursa de electroni în tuburile de raze X, în diodele și triodele cu vid (din tehnica radiofoniei), în tuburile de raze catodice folosite în televiziune etc.

Unele metale (în special metalele active precum cesiu, sodiu, potasiu etc.) pot emite electroni atunci când lumina ultravioletă cade pe suprafața lor (Fig. II.2). Acest fenomen poartă numele de **efect fotoelectric** (*G.L. Hertz*, 1887) și stă la baza funcționării celulelor fotoelectrice.

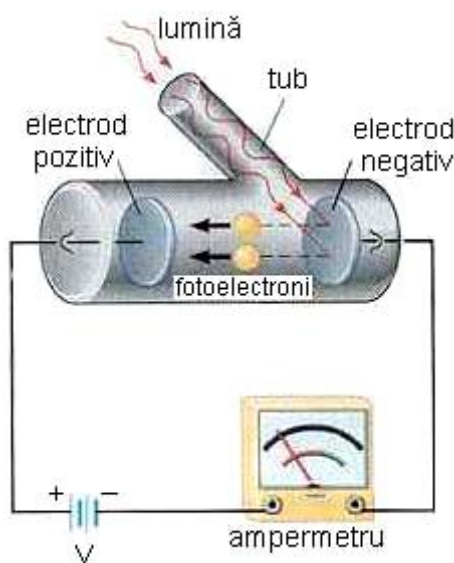


Figura II.2. Celulă fotoelectrică într-un circuit electric. Lumina lovește electrodul (–) confectionat dintr-un metal activ, provocând emisia de electroni care intră apoi în circuitul electric.

1.2. Descoperirea protonului

În 1886, *E. Goldstein* studiază particulele formate în tubul de descărcare la presiuni de 0,1 – 1 mm Hg, în care catodul prezintă orificii (Fig.II.3). El observă raze care trec în spatele catodului, în direcția opusă razelor catodice, numite mai târziu **raze canal**.

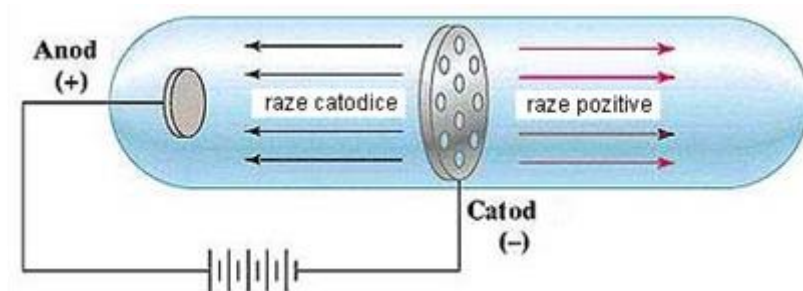


Figura II.3. Tub de descărcare la presiune scăzută pentru obținerea razelor pozitive numite "raze canal"

Analizate de *W. Wien* și *J.J. Thomson* (1898), din punct de vedere al comportării lor în câmp magnetic și electric, aceste raze canal s-au dovedit a fi încărcate cu sarcini pozitive și de aceea au fost numite și **raze pozitive**. Ele sunt constituite din ioni pozitivi proveniți din atomii sau moleculele gazului din tub din care sunt smulși electroni (proces numit **ionizare**).

Deci, între catod și anod se deplasează două fluxuri de particule: electronii spre anod, iar ionii pozitivi spre catod. Sarcina totală a fiecărei particule pozitive este un multiplu întreg al unei unități de sarcină pozitivă. Unitatea de sarcină pozitivă este egală ca mărime cu unitatea de sarcină negativă, dar de semn contrar. Această unitate de sarcină pozitivă a fost denumită **proton**. Existența protonilor a fost dovedită de *E. Rutherford* (1914) prin bombardarea atomilor de azot sau de aluminiu cu particule α (ioni de heliu, He^{+2}).

Sarcina electrică a protonului este $+1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ și se consideră a fi unitatea de **sarcină electrică pozitivă**. Masa unui proton este $1,672 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, respectiv 1,0073 u.a.m., deci de 1836 ori mai mare decât masa electronului. Prin urmare, protonii contribuie la masa atomului.

S-a stabilit că nucleul atomului de hidrogen, constituit numai dintr-un singur proton, este cel mai simplu nucleu. Deci, ionul de hidrogen (H^+) reprezintă protonul. Cel mai simplu atom este atomul de hidrogen, el conținând un proton și un electron.

1.3. Descoperirea neutronului

Existența **neutronului**, ca o altă particulă subatomică responsabilă de valoarea masei atomice a unui atom (alături de proton), care trebuie să fie neutră din punct de vedere electric, a fost dovedită de *J. Chadwick* (1932). El demonstrează că particule neutre (neutronii) sunt emise atunci când atomi de beriliu (sau alte elemente mai grele) sunt bombardați cu particule α cu viteze mari.

Neutronul nu are sarcină electrică, dar are masă. Masa neutronului este $1,674 \cdot 10^{-27}$ kg, apropiată cu a protonului, respectiv 1,0087 u.a.m., deci de 1838 mai mare decât masa electronului. Prin urmare, neutronii contribuie la masa atomului.

Particulele de bază ale atomului, numite și **particule elementare** sau subatomice, sunt prezentate în Tabelul II.1.

Tabelul II.1. Particulele elementare dintr-un atom

Particula	Simbol	Sarcina electrică			Masa		Diametrul
		relativă	Coulombi	u.e.s*	u.a.m.**	kg	cm
Electron	e^- , β	- 1, - e	-1,602 $\cdot 10^{-19}$	- 4,803 $\cdot 10^{-10}$	0,0005487	9,108 $\cdot 10^{-31}$	10^{-13}
Proton	p^+	+1, +e	+1,602 $\cdot 10^{-19}$	+ 4,803 $\cdot 10^{-10}$	1,0073	1,672 $\cdot 10^{-27}$	10^{-13}
Neutron	n^0	0	0	0	1,0087	1,674 $\cdot 10^{-27}$	10^{-13}

*u.e.s. = unitate electrostatică de sarcină = unitate fundamentală de sarcină electrică;

**u.a.m. = unitate atomică de masă.

1.4. Radioactivitatea naturală și structura atomului

În 1896, *A.H. Becquerel* descoperă fenomenul de **radioactivitate naturală**, care se constituie a fi un nou argument în favoarea ideii complexe, subatomice, a atomilor.

Radioactivitatea naturală este fenomenul de descompunere spontană a atomilor unor elemente, numite **radioactive** (cum ar fi uraniu, radium etc.), în alte elemente, cu producerea simultană de particule și de radiații electromagnetice specifice.

Studiul comportării în câmp electric (Fig. II.4) a particulelor și a radiațiilor electromagnetice emise de atomii radioactivi a permis clasificarea și caracterizarea acestora în:

- **particule alfa (α)**: sunt particule pozitive, cu sarcina electrică + 2, ele fiind deviate spre electrodul negativ; au masa egală cu 4 u.a.m.; deci, sunt ioni de heliu (He^{2+}) sau nuclee de heliu;
- **particule beta (β)**: sunt particule negative, cu sarcina electrică - 1, ele fiind deviate spre electrodul pozitiv; suportă o deviere mai puternică decât a particulelor α , deci au masa mult mai mică decât a acestora; deci, sunt electroni;
- **radiații electromagnetice gama (γ)**: sunt particule neutre, nefiind deviate în câmp electric; au energii foarte mari și sunt similare cu razele X, deci de natură electromagnetică.

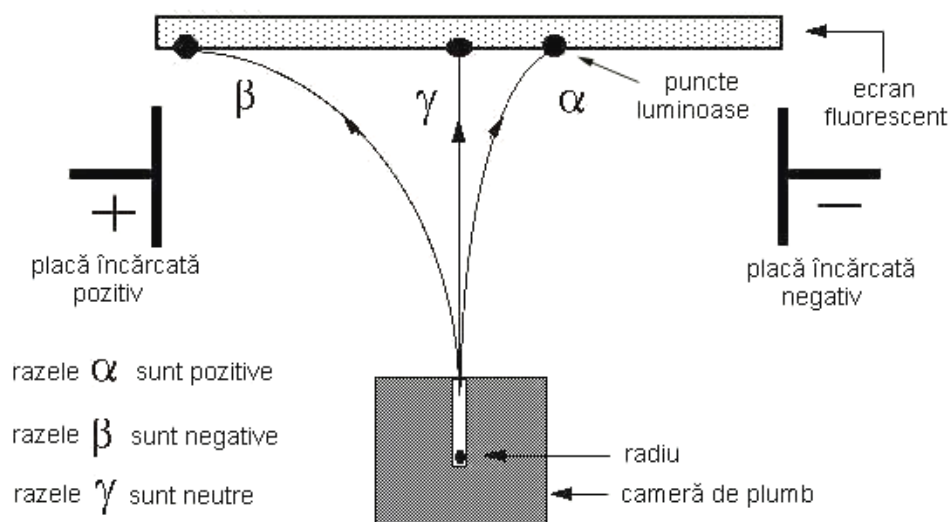


Figura II.4. Efectul câmpului electric asupra radiațiilor electromagnetice emise de o substanță radioactivă (de ex.: radiu)

1.5. Spectrele atomice și structura atomului

Primele dovezi cu privire la repartiția electronilor pe straturile exterioare ale atomilor au fost obținute cu ajutorul **spectrelor**.

Spectrele substanțelor pot fi puse în evidență cu ajutorul spectroscopelor (observație directă prin lentile), spectrografelor (înregistrare fotografică) și a spectrometrelor (înregistrare electrică a intensității componentelor spectrale).

Se știe că, dacă un fascicul de lumină albă (solară) traversează o prismă, atunci lumina se descompune în mai multe radiații electromagnetice (fotoni) cu lungimi de undă (λ) sau frecvențe (ν) diferite, formând împreună un **spectru continuu** (Fig. II.5).

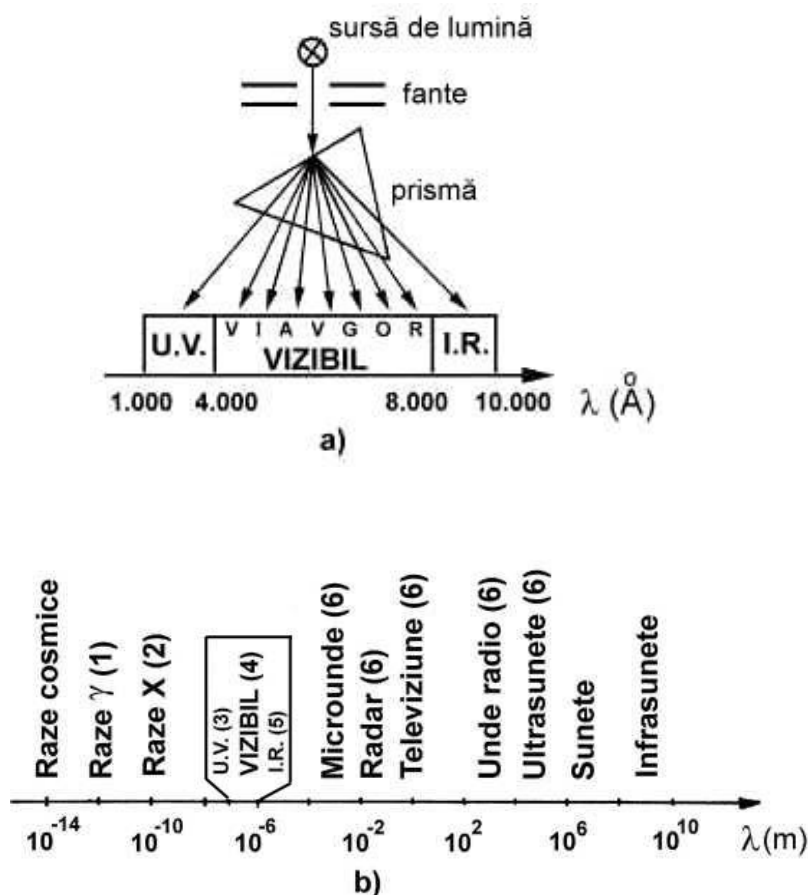


Figura II.5. Producerea spectrului continuu al luminii albe (a) și spectrul electromagnetic al tuturor radiațiilor (b):

- (1) raze γ (emise de nuclee atomice);
- (2) raze X (emise de metale bombardate cu electroni);
- (3) lumină sau raze ultraviolete (emise de arcuri electrice sau de gaze în cursul unor descărcări electrice);
- (4) lumină vizibilă (emisă de stele, corpuri solide / gaze incandescente);
- (5) lumină sau raze infraroșii (emise de corpuri calde);
- (6) unde hertziene (radiate de circuite electrice).

Dar, în afară de spectrul solar se cunosc și spectre produse de alte surse luminoase (substanțe aduse la incandescență; substanțe vaporizate în arc electric, scânteie electrică sau flacără; gaze în descărcări electrice etc.). În aceste condiții particulele de substanță suferă o excitație și emit radiații cu anumite lungimi de undă, formând un **spectru de emisie**. Se disting:

- **spectre atomice**, date de atomii sau ionii monoatomici ai substanțelor în stare de vapori; ele sunt formate din linii;
- **spectre moleculare**, date de moleculele substanțelor; ele sunt formate din grupe de

linii foarte apropiate, numite benzi.

Atomii emit radiații luminoase numai atunci când sunt excitați, deci când trec prin absorbție de energie exterioară de la o stare de joasă energie (stare fundamentală) la o stare mai bogată în energie (stare excitată). Starea de excitare durează $10^{-7} - 10^{-8}$ s, după care atomul revine la starea fundamentală, emițând energia absorbită. Deci, o linie spectrală din spectrul atomic corespunde unei tranziții a electronului de pe un nivel superior (excitat) pe un nivel inferior (fundamental).

Spectrul atomic al fiecărui element este format dintr-un număr mare de linii spectrale care pot fi grupate în **serii spectrale**, care prezintă anumite regularități. Fiecare linie spectrală se caracterizează prin: lungime de undă (λ), frecvență (ν) și intensitate (I).

De exemplu, spectrul atomic al hidrogenului conține 6 serii spectrale (Tabelul II.2 și Fig. II.6), valorile liniilor spectrale pentru aceste serii putând fi calculate cu ajutorul **relației generalizate a lui Balmer**:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{II.1})$$

unde: $\bar{\nu}$ = număr de undă;

λ = lungimea de undă a radiației electromagnetice;

R_H = constanta lui Rydberg = $109\,677,6 \text{ cm}^{-1}$;

n_1 = constantă ce definește seria spectrală;

n_2 = constantă ce definește linia spectrală.

Tabelul II.2. Seriile spectrale ale atomului de hidrogen

Denumirea seriei	Anul evidențierii	Valori		Domeniul spectral
		n_1	n_2	
Lyman	1906 - 1914	1	2, 3, 4 ...	ultraviolet (UV)
Balmer	1885	2	3, 4, 5 ...	vizibil (V)
Paschen	1908	3	4, 5, 6 ...	infraroșu (IR)
Brackett	1922	4	5, 6, 7 ...	infraroșu (IR)
Pfund	1924	5	6, 7, 8 ...	infraroșu (IR)
Humphrey	1926	6	7, 8, 9 ...	infraroșu (IR)

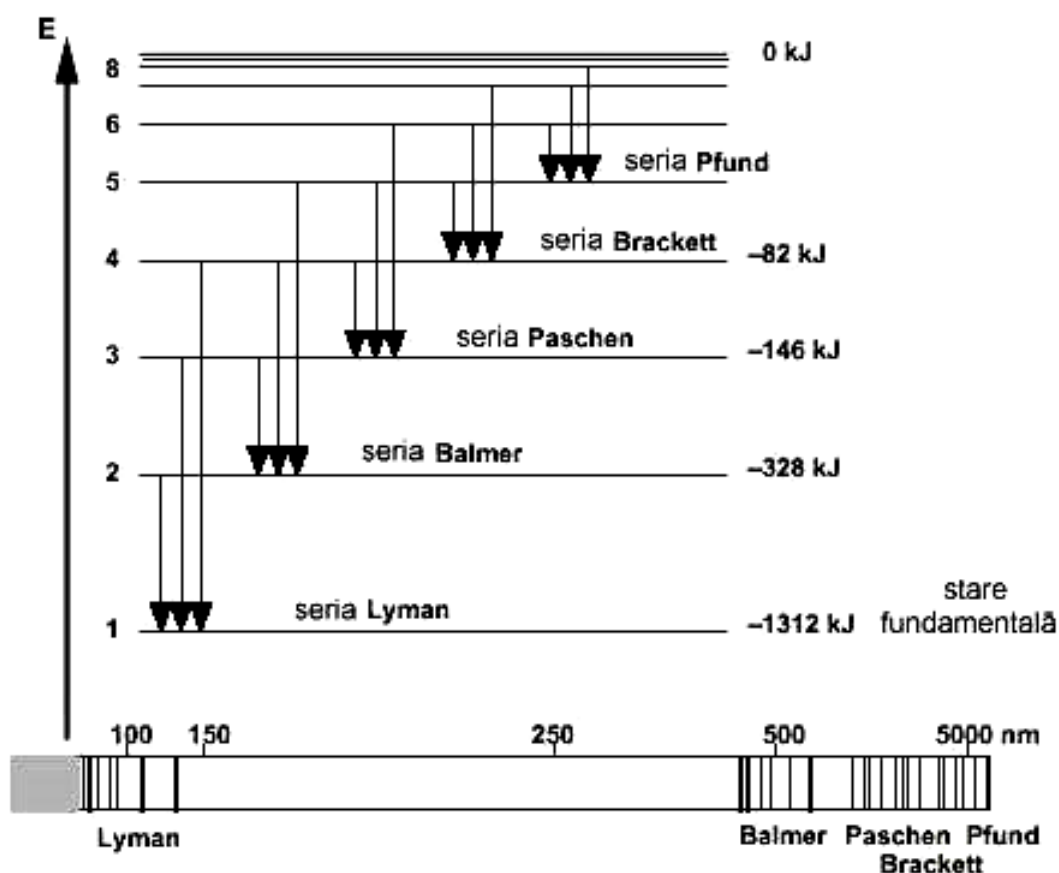


Figura II.6. Seriile spectrale ale atomului de hidrogen

Regularități spectrale analoage celor observate la hidrogen au fost găsite și în spectrele atomilor mai complicați.

Explicarea spectrelor atomice se bazează pe teoria cuantelor a lui Planck și stă la baza primului model cuantic al atomului, modelul lui Bohr.

2. Modele atomice

Pe măsură ce cunoștințele teoretice și experimentale despre structura atomului au devenit tot mai concludente, au fost emise ipoteze sau teorii referitoare la structura atomului:

- modelul atomic precuantic (static): **J. J. Thomson** (1897);
- modelul atomic nuclear (dinamic): **E. Rutherford** (1911);
- modelul atomic cuantic: *M. Planck* (1900), *A. Einstein* (1905), **N. Bohr** (1913), **A. Sommerfeld** (1916);
- modelul atomic cuantic - ondulatoriu: *L. de Broglie* (1924), *W. Heisenberg* (1925), **E. Schrödinger** (1926).

2.1. Modelul atomic precuantic (static)

J.J. Thomson (1897) concepe atomul ca fiind o sferă (particulă bloc) încărcată cu sarcini electrice pozitive în care se găsesc încorporați electronii în așa fel încât atomul să fie neutru din punct de vedere electric (Fig. II.7). A fost numit și modelul “plum pudding”, prin asemănarea distribuției electronilor în atom precum stafidele în cozonac.

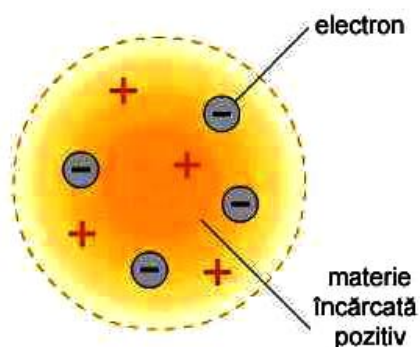


Figura II.7. Modelul atomic al lui J.J. Thomson

2.2. Modelul atomic nuclear (dinamic)

E. Rutherford (1911) emite o altă ipoteză privind structura atomului, numită și **modelul planetar** al atomului. La baza acestei teorii se află celebra experiență cu privire la difuzia particulelor α prin foițe metalice subțiri, prin care se demonstrează existența **nucleului** atomic. Acest model prezintă atomul ca fiind format dintr-un nucleu central, pozitiv, care cuprinde aproape întreaga masă a atomului (neutronii și protonii), iar electronii extranucleari sunt plasați pe orbite în jurul nucleului (Fig. II.8).

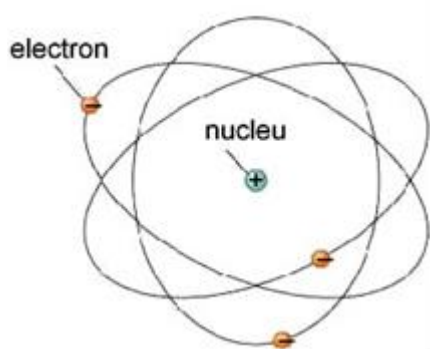


Figura II.8. Modelul atomic al lui E. Rutherford

2.3. Modelul atomic cuantic

N. Bohr (1913) interpretează structura atomului corelând teoria lui *Rutherford* privind modelul planetar al atomului, cu teoria cuantelor² elaborată de *M. Planck* (1900).

2.3.1. Teoria cuantelor

În teoria sa, *M. Planck* afirmă că radiațiile electromagnetice emise sau absorbite de substanțele aduse la incandescență se distribuie sub formă de "pachete" de energie numite **cuante** de energie, ulterior denumite **fotoni**.

Conform acestei idei, lumina care ne parvine de la Soare nu reprezintă un flux continuu de energie, ci este formată din cuante de energie (fotoni).

Energia cuantelor de radiații electromagnetice este dată de **relația lui Planck**:

$$E = n \cdot h \cdot \nu = n \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{II.2})$$

unde: n = număr cuantic (1, 2, 3 ...);

h = constanta lui Planck = $6,6262 \cdot 10^{-34}$ J·s = cuantă elementară de acțiune;

ν = frecvența radiației electromagnetice; cu cât ν este mai mare cu atât energia concentrată în cuantă este mai mare;

λ = lungimea de undă a radiației electromagnetice;

c = viteza luminii în vid = $2,9979 \cdot 10^8$ m /s.

Corelând relația (II.2) cu cea stabilită de *A. Einstein* (1905) dintre energia și masa unui corp, respectiv:

$$E = m \cdot c^2 \quad (\text{II.3})$$

se obține, pentru $n = 1$, relația:

$$h \cdot \nu = m \cdot c^2 \quad (\text{II.4})$$

sau

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c} \quad (\text{II.5})$$

Relația (II.5) evidențiază legătura dintre caracterul ondulatoriu (prin λ) și cel corpuscular (prin m) al radiațiilor electromagnetice.

Cuanta de energie (sau fotonul) se caracterizează prin: energie (E), frecvență (ν), lungime de undă (λ), masă de mișcare, masă de repaus nulă, impuls, fiind lipsită de sarcină electrică.

A. Einstein, reluând ipoteza lui Planck, admite că atunci când se produce un schimb de

² O mărime fizică care poate lua doar anumite valori este o **mărime cuantificată**. De exemplu, fotonii pot avea doar anumite energii, deci energia fotonului este o mărime cuantificată (vezi relația II.2), prin valoarea lui n .

energie între o particulă (atom sau moleculă) și o radiație electromagnetică (lumină) de frecvență ν , atunci variația energiei particulei, ΔE , se poate calcula cu relația:

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{II.6})$$

Teoria cuantelor se poate aplica în explicarea liniilor spectrale, arătând că spectrul atomic este de fapt modelul energetic caracteristic fiecărui atom. Astfel, preluând relația (II.1) și înlocuind-o în relația (II.6), se obține relația cu care se pot calcula diferențele de energie dintre nivelele energetice permise pentru atomul de hidrogen:

$$\Delta E = E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{II.7})$$

În aceste condiții n_1 și n_2 se numesc **numere cuantice** și ele caracterizează stările discrete de energie (stări permise) dintr-un atom, fiecare cu energia sa, E .

2.3.2. Modelul atomic al lui Bohr

Concepția lui Bohr cu privire la structura atomului are la bază două postulate:

- **Postulatul I (postulatul orbitelor staționare)** care statuează că *electronul gravitează în jurul nucleului pe anumite orbite circulare (numite orbite permise sau orbite staționare) fără să emită energie (Fig. II.9).*

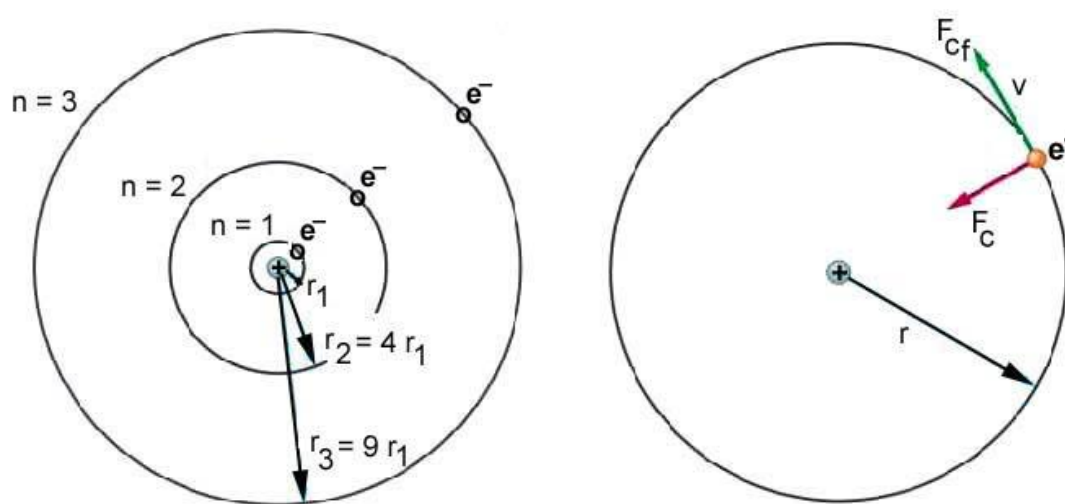


Figura II.9. Modelul atomic al lui Bohr – postulatul I

Pentru cuantificarea orbitelor circulare, Bohr arată că sunt permise doar acele traiectorii staționare pentru care **momentul cinetic orbital** ($L = m \cdot v \cdot r$) este un multiplu întreg al constantei $h / 2\pi$:

$$L = m \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (\text{II.8})$$

unde: m = masa electronului;

v = viteza electronului pe orbită;

r = distanța electronului față de nucleu (raza orbitei circulare);

n = număr cuantic principal;

- ia valori întregi ($n = 1, 2, 3 \dots \infty$);
- indică **nivelurile energetice** din atom, ce se notează 1,2,3, ... sau K,L,M, ...;
- determină energia nivelului energetic;
- numărul maxim de electroni ($N_{\max}$) într-un nivel energetic dat, n , este:

$$N_{\max} = 2 \cdot n^2 \quad (\text{II.9})$$

Stabilitatea electronului pe traiectoriile permise (Fig. II.9) este asigurată din punct de vedere dinamic de egalitatea dintre forța centrifugă (F_{cf}) și cea coulombiană (F_c):

$$F_{cf} = F_c \quad \text{sau} \quad \frac{m \cdot v^2}{r} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{r^2} \quad (\text{II.10})$$

unde: Z = numărul atomic (numărul de sarcini pozitive din nucleu). Pentru hidrogen $Z = 1$, iar pentru ionii hidrogenoizi (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+}) $Z \neq 1$.

Din combinarea ecuațiilor (II.8) și (II.10) se pot obține relațiile de calcul ale valorilor principalelor mărimi care caracterizează mișcarea electronului pe fiecare nivel energetic **n** în atomul de hidrogen sau în ionii hidrogenoizi (Tabelul II.3).

Tabelul II.3. Relațiile de calcul ale principalelor mărimi care caracterizează mișcarea electronului pe fiecare nivel energetic **n** într-un atom

Mărimea calculată	Relația de calcul	
	în general	pentru atomul de hidrogen (Z = 1)
Distanța electronului față de nucleu sau raza orbitei permise, r , [m]	$r = \frac{h^2}{\pi \cdot m \cdot Z \cdot e^2} \cdot n^2 \quad (\text{II.11})$	- pentru n = 1: $r_0 = a_0 = 0,529 \text{ \AA} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ = raza primei orbite a atomului de hidrogen (sau "rază Bohr"), numită și stare fundamentală .
Viteza electronului pe orbita n, v [m / s]	$v = \frac{Z \cdot e^2}{2h} \cdot \frac{1}{n} \quad (\text{II.12})$ - Pentru un Z dat, viteza electronului scade pe măsură ce el se află pe o traiectorie mai îndepărtată de nucleu.	- pentru n = 1: $v_0 = 2,187 \cdot 10^6 \text{ m / s}$ = viteza electronului în atomul de hidrogen, aflat în starea fundamentală. Reprezintă ~ 1 % din viteza luminii. Este totuși o viteză impresionantă dacă ținem cont de dimensiunile atomului.
Energia cinetică, E_c [eV] sau [J]	$E_c = \frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{m \cdot Z^2 \cdot e^4}{8h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (\text{II.13})$	- pentru n = 1: $E_{c_0} = 13,598 \text{ eV} = 21,784 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Energia potențială, E_p [eV] sau [J]	$E_p = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{e^2}{r} = -\frac{m \cdot Z^2 \cdot e^4}{4h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (\text{II.14})$	- pentru n = 1: $E_{p_0} = -27,196 \text{ eV} = -43,567 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Energia totală a electronului pe orbita n, E_T [eV] sau [J]	$E_T = E_c + E_p = -\frac{m \cdot Z^2 \cdot e^4}{8h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (\text{II.15})$ - Energia totală a electronului crește cu cât el se află pe o orbită mai îndepărtată de nucleu. Pentru n = ∞ energia electronului este maximă și are valoarea zero.	- pentru n = 1: $E_T = -13,598 \text{ eV} = -21,783 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ = energia stării fundamentale și are o valoare minimă.

Atomul în care electronii ocupă nivelele cu energia cea mai mică este în **stare fundamentală**. Atât timp cât atomii în stare fundamentală nu sunt excitați, ei nu absorb și nu emit radiații electromagnetice.

- **Postulatul II** (sau **condiția frecvenței**) stabilește că electronii pot sări de pe un nivel pe altul doar prin absorbția sau emisia unui foton; deci, tranziția electronului are loc în salturi și nu în mod continuu (Fig. II.10).

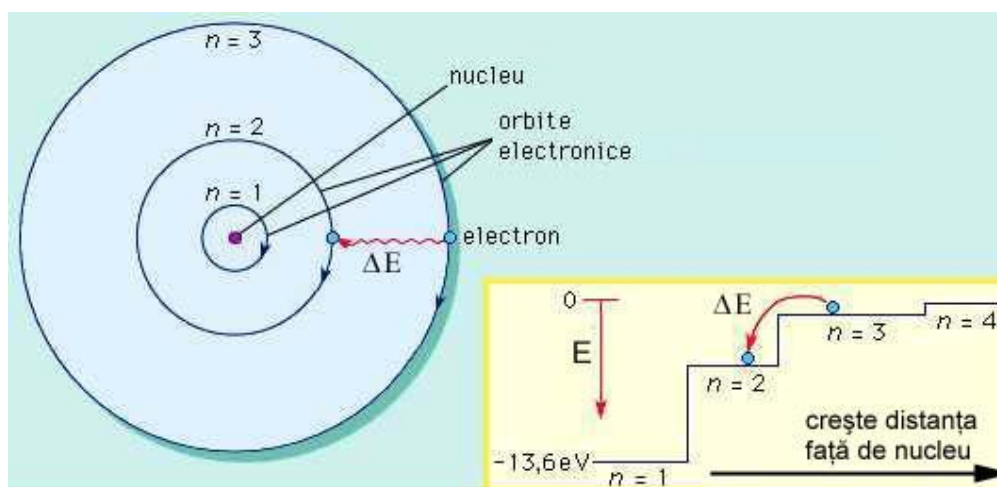


Figura II.10. Modelul atomic al lui Bohr – postulatul II

Valoarea cuantei de energie absorbite sau emise de electron corespunde exact diferenței de energie dintre energiile celor două nivelele permise între care are loc tranziția electronului:

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{II.16})$$

sau

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{h} \quad (\text{II.17})$$

Ultima relație este cunoscută și sub numele de **condiția frecvenței a lui Bohr**.

Marele triumf al modelului lui Bohr constă în faptul că în baza acestuia s-a putut explica mecanismul de formare a spectrelor atomice de emisie, optice și de radiații X.

În cazul spectrelor atomice de emisie, relația de calcul a energiei emisie sau absorbite de atom se obține combinând relația (II.16) cu relația (II.15):

$$h \cdot \nu = \Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = \left(-\frac{m \cdot Z^2 \cdot e^4}{8h^2} \cdot \frac{1}{n_2^2} \right) - \left(-\frac{m \cdot Z^2 \cdot e^4}{8h^2} \cdot \frac{1}{n_1^2} \right)$$

sau

$$\nu = \frac{m \cdot Z^2 \cdot e^4}{8h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{II.18})$$

sau

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{m \cdot Z^2 \cdot e^4}{8h^3 \cdot c} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{II.19})$$

Relația (II.19) este identică cu relația (II.1) găsită de Balmer, unde raportul $\frac{m \cdot Z^2 \cdot e^4}{8h^3 \cdot c}$

este chiar constanta lui Rydberg (R_H), iar n_1 și n_2 reprezintă:

- n_1 = numărul cuantic principal al nivelului energetic de pe care pleacă electronul; indică seria spectrală (K, L, M ...);
- n_2 = numărul cuantic principal al nivelului energetic pe care ajunge electronul; indică linia spectrală ($\alpha, \beta, \gamma \dots$).

Razele X (descoperite de W.C. Röntgen, 1895) sunt radiații electromagnetice de aceeași natură cu lumina, dar cu lungimea de undă mai mică (0,1 – 10 Å).

Spectrele de raze X iau naștere prin bombardarea metalelor cu electroni într-un tub de descărcări electrice. Electronii din tuburile de raze X au energii suficient de mari pentru a pătrunde până în straturile vecine nucleului (K, L, M ...) de unde expulzează un electron. Locul vacant este imediat ocupat de un electron de pe un nivel superior, care trece astfel într-o stare energetică mai mică și mai stabilă, emițând o cantă de energie numită **cuantă (foton) X**. Prin urmare, spectrele de raze X sunt formate din linii grupate în serii K, L, M ...

H.G.J. Moseley (1913), preluând ideile lui Bohr, stabilește relația de calcul a numărului de undă pentru o cuantă X, numită **relația lui Moseley**:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} = \frac{m \cdot e^4}{8h^3 \cdot c} \cdot (Z-S)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\text{sau} \quad \sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K \cdot (Z-S) \quad (II.20)$$

unde: S = constantă de ecranare; ea indică numărul de electroni situați între nucleu și nivelul de energie al electronului expulzat.

Interpretarea de către Moseley a rezultatelor experimentale referitoare la spectrele de raze X a adus argumentele cele mai convingătoare în susținerea ideii că numărul atomic Z al unui element indică numărul sarcinilor pozitive din nucleu și numărul electronilor din atomul neutru. Reiese deci că majoritatea proprietăților fizice și chimice ale atomilor sunt funcții periodice de numărul atomic Z și nu de masa atomică A, fapt ce permite stabilirea poziției unui element în Sistemul Periodic.

2.3.3. Modelul atomic Bohr - Sommerfeld

Conform modelului lui Bohr, spectrul atomului de hidrogen ar trebui să fie format din linii spectrale (numite singleți) bine definite de numărul cuantic principal n .

În realitate, liniile spectrale prezintă o structură fină. *E. Paschen* (1908 - 1910) înregistrează spectrul optic al atomului de hidrogen cu un spectrograf cu o mare putere de rezoluție și observă că majoritatea liniilor spectrale apăreau scindate.

În cazul atomului de hidrogen toate liniile seriei Balmer sunt dubleți, iar în cazul atomilor multielectronici apar și tripleți, cadrupleți (adică multipleți).

Prin urmare, *A.J. Sommerfeld* (1915), în încercarea de a explica apariția multipleților în spectre, extinde teoria lui Bohr referitoare la forma traiectoriilor pe care le poate parcurge un electron în atom și indică necesitatea introducerii încă a unui număr cuantic.

În teoria Bohr - Sommerfeld toate nivelurile energetice din atom sunt constituite dintr-o traiectorie **circulară** și $(n - 1)$ traiectorii **eliptice**, cu excepția nivelului K, în care electronul are la dispoziție doar o traiectorie circulară.

Dacă în cazul traiectoriei circulare poziția electronului depinde doar de un grad de libertate (unghiul de rotație al electronului în jurul nucleului care variază, în timp ce raza vectoare rămâne constantă), în cazul traiectoriilor eliptice poziția electronului depinde de două grade de libertate (variază și raza vectoare și unghiul de rotație) (Fig. II.11). Prin urmare, se impune introducerea a două numere cuantice pentru a desemna starea energetică a electronului.

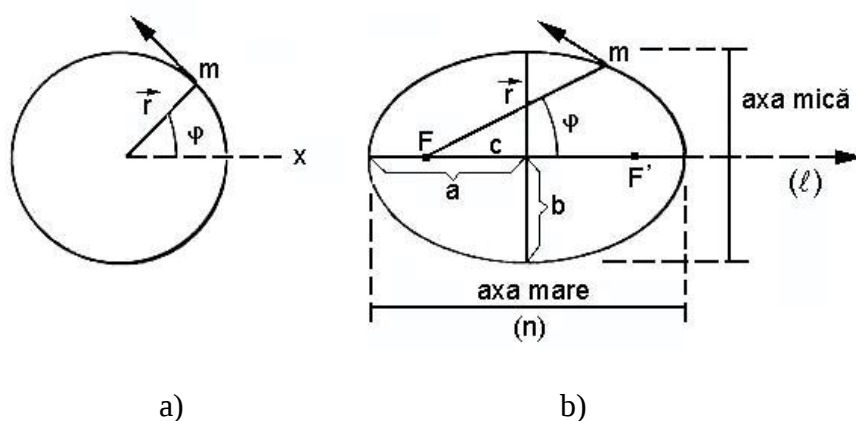


Figura II.11. Mărimi care caracterizează o traiectorie circulară (a) și una eliptică (b):

$\vec{r}$ = raza vectoare; φ = unghiul de rotație azimutal; a = semiaxa mare;

b = semiaxa mică; F, F' = focarele elipsei. În F este amplasat nucleul atomului.

În cadrul teoriei lui Sommerfeld, **momentul cinetic orbital** al electronului (L) este dat de relația:

$$L = m \cdot v \cdot r = \ell \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (\text{II.21})$$

unde: ℓ = **număr cuantic secundar** (sau număr cuantic azimutal):

- ia valori întregi; $\ell = 0, 1, 2, 3 \dots (n - 1)$ unde n este numărul cuantic principal;
- determină semiaxa mică, b , și excentricitatea elipsei conform relației:

$$\frac{b}{a} = \frac{\ell + 1}{n} \quad (\text{II.22})$$

în timp ce n determină semiaxa mare, a ;

- indică **subnivelurile energetice** (substraturile electronice) dintr-un nivel energetic; ele se notează s, p, d, f ...;
- determină energia subnivelului; ea crește în ordinea s, p, d, f ...;
- pe un nivel există n subniveluri energetice.

În Tabelul II.4 se prezintă corelația dintre numărul cuantic principal (n), secundar (ℓ) și forma traiectoriei parcursă de electron.

Tabelul II.4. Corelații între n , ℓ și forma traiectoriei electronului

Număr cuantic principal, n	Nivel energetic (strat)	Număr cuantic secundar, ℓ	Subnivelul energetic (substrat)	Forma traiectoriei electronului (orbita)
1	1 sau K	0	1 s	cerc
2	2 sau L	0	2 s	cerc
		1	2 p	elipsă
3	3 sau M	0	3 s	cerc
		1	3 p	elipsă
		2	3 d	elipsă
...	...	...	...	...

Cu toate că modelul Bohr - Sommerfeld s-a apropiat în mare măsură de realitatea structurii atomului, explicând structura fină a liniilor spectrale, el s-a dovedit totuși incapabil în rezolvarea unor probleme, cum ar fi:

- efectele Zeeman și Stark;
- stabilirea unei relații de calcul care să exprime dependența energiei unui electron de numerele cuantice n și ℓ ;

- tratarea cantitativă a atomilor multielectronici.

2.3.4. Momentul magnetic orbital

Efectele Zeeman și Stark (1889) desemnează scindarea liniilor spectrale ale unui atom excitat la introducerea acestuia într-un câmp magnetic, respectiv într-un câmp electric exterior.

Această comportare putea conduce la ideea că pentru un subnivel energetic ℓ , care aparține unui nivel energetic n , există stări degenerate care se vor diferenția sub acțiunea câmpului magnetic (electric) exterior.

Numărul excedentar de linii se explică dacă admitem un al treilea grad de libertate al electronului, respectiv cel referitor la orientarea în spațiu a traiectoriilor eliptice permise. Acest nou grad de libertate este determinat de proprietățile magnetice proprii fiecărui atom.

Electronul care se rotește în jurul nucleului echivalează cu un mic curent electric circular. El creează un câmp magnetic minuscul, caracterizat printr-un **moment magnetic orbital** (μ_ℓ) care are sensul opus față de momentul cinetic orbital (L) (Fig. II.12):

$$\vec{\mu}_\ell = \frac{e}{2m} \cdot \vec{L} \quad (\text{II.23})$$

Cum L este definit de relația (II.21), rezultă că:

$$\mu_\ell = \ell \cdot \frac{e \cdot h}{4 \cdot \pi \cdot m} = \ell \cdot \mu_0 \quad (\text{II.24})$$

unde: $\mu_0 = e h / 4 \pi m$ = magnetonul Bohr - Procopiu = $9,273 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$:

- el reprezintă momentul magnetic datorat mișcării electronului în jurul propriei axe;
- se mai numește și **unitate elementară de moment magnetic**.

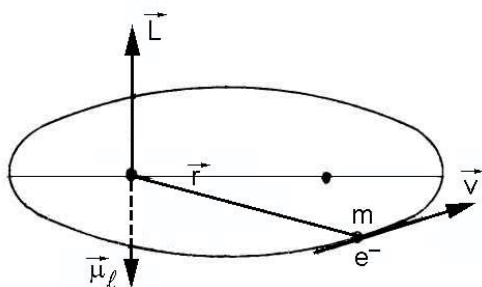


Figura II.12. Sensul momentului cinetic orbital ($\vec{L}$) și al momentului magnetic orbital ($\vec{\mu}_\ell$)

Dacă un atom este introdus într-un câmp magnetic (H) sau electric (E), atunci câmpul magnetic datorat mișcării orbitale a electronului interacționează cu câmpul exterior.

O. Stern și W. Gerlach (1922) stabilesc că proiecția momentului cinetic orbital (L^*) pe direcția câmpului magnetic exterior (H) (Fig. II.13) este o mărime cuantificată:

$$L^* = m_\ell \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (\text{II.25})$$

unde: m_ℓ = **număr cuantic magnetic orbital**.

Aceasta înseamnă că planul traiectoriei electronului poate avea numai anumite înclinări în raport cu o direcție privilegiată, ceea ce conferă o cuantificare spațială a traiectoriei electronului.

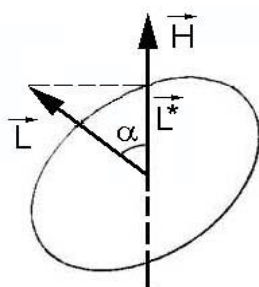


Figura II.13. Momentul cinetic orbital ($\vec{L}$) și proiecția sa ($\vec{L}^*$) pe direcția câmpului magnetic exterior ($\vec{H}$)

Din Fig. II.13. rezultă :

$$\cos \alpha = \frac{\vec{L}^*}{\vec{L}} \quad (\text{II.26})$$

Înlocuind în ecuația (II.26) expresiile (II.21) și (II.25) se obține:

$$m_\ell = \ell \cdot \cos \alpha \quad (\text{II.27})$$

unde: m_ℓ = **număr cuantic magnetic**:

- ia valori întregi; $m = (-\ell), \dots, 0, \dots, (+\ell)$, unde ℓ este numărul cuantic secundar;
- indică **orbitalii degenerați** (orbitalii cu energia egală dar cu orientări spațiale diferite) de pe un subnivel energetic;
- pe un subnivel ℓ pot exista $(2 \cdot \ell + 1)$ orbitali degenerați (orbite);
- pe un nivel n pot exista n^2 orbite.

Tabelul II.5 cuprinde corelațiile stabilite între numerele cuantice n , ℓ și m_ℓ .

Tabelul II.5. Corelări între numerele cuantice n , ℓ și m_ℓ

n (nivelul sau stratul)	ℓ (subnivelul sau substratul)	m_ℓ (orbita)	Numărul orbitelor de pe subnivel ($2 \cdot \ell + 1$)	Mod de notare	
1 (K)	0 (s)	0 (s)	1	0 $\square$	1 s
2 (L)	0 (s)	0 (s)	1	0 $\square$	2 s
	1 (p)	-1, 0, +1 (p, p, p)	3	-1 0 +1 $\square \square \square$	2 p
3 (M)	0 (s)	0 (s)	1	0 $\square$	3 s
	1 (p)	-1, 0, +1 (p, p, p)	3	-1 0 +1 $\square \square \square$	3 p
	2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2 (d, d, d, d, d)	5	-2 -1 0 +1 +2 $\square \square \square \square \square$	3 d

2.3.5. Momentul magnetic de spin

Structura fină a liniilor spectrale este o caracteristică generală a tuturor spectrelor optice ale atomilor, aflați sau nu în câmp magnetic (electric) exterior.

Pentru a explica aceste structuri fine ale liniilor spectrale, S.A. Goudsmit și G.E. Uhlenbeck (1925) emit ipoteza că electronul, în afara mișcării de rotație în jurul nucleului, se rotește și în jurul axei proprii, în mod analog Pământului.

Această mișcare a electronului s-a numit mișcare de spin (în engleză, *to spin* = a se roti). Ea se caracterizează prin **momentul magnetic de spin**, S , a cărei valoare este cuantificată:

$$S = s \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (\text{II.28})$$

unde: s = **număr cuantic cinetic de spin**:

- are o singură valoare: $s = 1 / 2$. Aceasta înseamnă că toți electronii se caracterizează prin aceeași valoare a momentului unghiular de spin.

Mișcarea de spin a electronului implică existența unui **moment magnetic de spin** (μ_S), corelat cu momentul cinetic de spin (S) prin relația:

$$\vec{\mu}_S = \frac{e}{m} \cdot \vec{S} \quad (\text{II.29})$$

și a cărei orientare este opusă direcției momentului cinetic de spin (Fig. II.14).

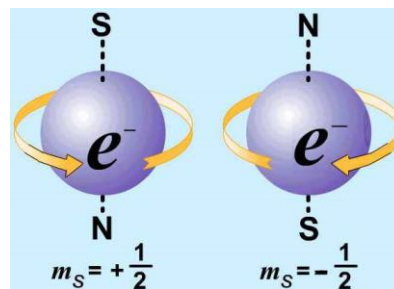
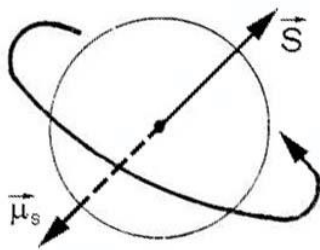


Figura II.14. Mișcarea de spin a electronului

Proiecția momentului cinetic de spin (S^*) pe direcția liniilor de forță ale unui câmp magnetic (electric) exterior sau față de momentul magnetic orbital, este tot o mărime cuantificată:

$$S^* = m_s \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (\text{II.30})$$

unde: m_s = **număr cuantic magnetic de spin**:

- ia doar două valori; $m_s = \pm 1/2$;
- se referă la sensul de rotire a electronului în jurul axei proprii (fie în sensul acelor de ceasornic, fie invers) (Fig. II.14).

Prin urmare, starea unui electron într-un atom poate fi descrisă cu ajutorul unui set de numere cuantice (n, ℓ, m_ℓ, m_s).

2.4. Modelul atomic mecanic cuantic - ondulatoriu

Modelele atomice prezentate anterior nu reușesc să explice mulțumitor comportarea particulelor elementare (de ex.: electronul), unele fenomene din interiorul atomului și formarea legăturilor chimice.

Prima încercare de a explica în mod unitar comportarea microparticulelor a fost făcută de *Louis de Broglie* (1924) care extinde dualitatea undă ÷ corpuscul întâlnită în cazul luminii (paragraful II.2.3.1) și asupra electronului sau a altor particule elementare.

Conform teoriei ondulatorii a lui L. de Broglie, o particulă de masă m , care se deplasează cu o viteză v , este însoțită de o undă asociată, a cărei lungime de undă λ este dată de relația:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (\text{II.31})$$

numită **relația lui de Broglie**, unde h este constanta lui Planck. Unda asociată mișcării electronului se numește **undă de Broglie** (Fig. II.15).

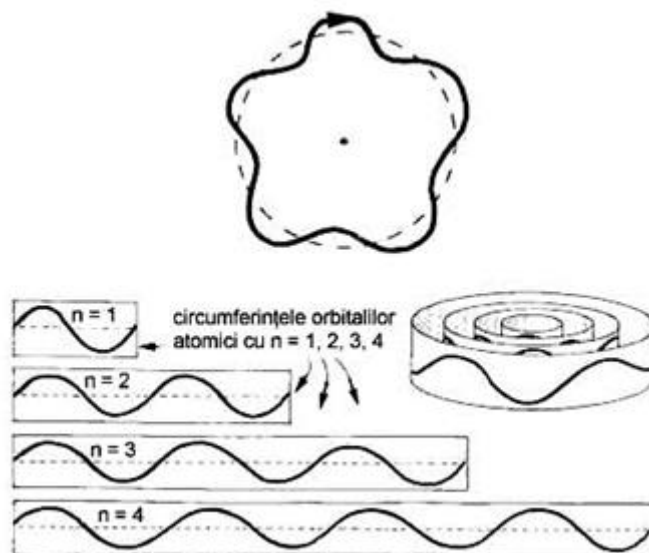


Figura II.15. Unda de Broglie

Caracterul dual undă ÷ corpuscul este valabil atât pentru particulele macroscopice, cât și pentru cele microscopice. Însă, pentru particulele macro-cosmosului valorile lungimilor de undă sunt extrem de mici, încât λ își pierde practic semnificația fizică. În schimb, pentru particulele microcosmosului (de ex., electronul) lungimile de undă au valori semnificative, măsurabile și comparabile cu cele ale radiațiilor electromagnetice.

Relația (II.31) leagă proprietățile corpusculare (prin $\mathbf{m}$) de cele ondulatorii (prin λ) ale electronului și este asemănătoare cu relația (II.5) pentru foton:

$$\lambda_{\text{electron}} = \frac{h}{m \cdot v} \quad \text{și} \quad \lambda_{\text{foton}} = \frac{h}{m \cdot c}$$

Aplicarea relației lui de Broglie la atomul de hidrogen a evidențiat valabilitatea atribuirii caracterului undă ÷ corpuscul electronilor. Traectoria electronului în atomul de hidrogen trebuie să se închidă acolo unde a început, adică unda să fie staționară (Fig. II.15). Pentru ca o undă să fie staționară, traectoria parcursă de electron (pentru o traectorie circulară este $2\pi r$) trebuie să fie un multiplu întreg al lungimii de undă:

$$2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot \lambda \quad (\text{II.32})$$

Folosind relația (II.31) se obține:

$$2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot \frac{h}{m \cdot v}$$

$$\text{adică} \quad m \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (\text{II.33})$$

ecuație care reprezintă tocmai condiția de cuantificare (relația II.8) a momentului cinetic, dedusă de Bohr.

Relația lui de Broglie impune deci, înlocuirea noțiunii de traectorie cu o noțiune

nouă, de "probabilitate" a prezenței unui electron într-o zonă determinată a spațiului din jurul nucleului.

Caracterul dual undă ÷ corpuscul al electronului a condus la relațiile de nedeterminare formulate de *W. Heisenberg* (1927). El afirmă că "*nu se pot determina simultan și cu aceeași precizie poziția unui electron și impulsul său (sau orice proprietate legată de impuls, ca de exemplu, viteza sau energia)*".

Deci, notând cu Δx și Δp_x imprecizia în determinarea coordonatei de poziție, respectiv a impulsului în direcția x , atunci:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi} \quad (\text{II.34})$$

sau, știind că impulsul este $p = m \cdot v$:

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi \cdot m} \quad (\text{II.35})$$

Prin urmare, nu se poate spune niciodată precis unde este un electron la un moment dat și nici unde va fi în viitor, din cauza incertitudinii în determinarea vitezei sale. Deci, localizarea unui electron la un anumit timp poate fi stabilită doar în termeni de probabilitate și nu ca o traiectorie precisă (cerc sau elipsă) !

Prin corelarea teoriei ondulatorii ce definește dualitatea undă ÷ corpuscul a electronului (*L. de Broglie*) și a principiului de nedeterminare (*W. Heisenberg*) a luat naștere **mecanica cuantică** (1925 - 1928). În evoluția ei, mecanica cuantică cuprinde două mari direcții:

- mecanica cuantică nerelativistă; ea a fost elaborată în două forme: mecanica matriceală (*W. Heisenberg*, 1925) și mecanica cuantică ondulatorie (*E. Schrödinger*, 1926);
- mecanica cuantică relativistă; elaborată de *P. Dirac* (1928).

Mecanica cuantică stabilește ecuațiile fundamentale necesare în abordarea modului de comportare atât al microparticulelor cât și al macroparticulelor. La scară macroscopică, ecuațiile mecanicii cuantice se identifică cu cele ale mecanicii clasice, în timp ce în domeniul microcosmic este valabilă doar mecanica cuantică.

Ecuția de undă a lui Schrödinger:

În cadrul mecanicii ondulatorii, *E. Schrödinger* (1926) utilizează procedee matematice care estimează probabilitatea de a găsi o microparticulă (de ex., electronul) într-un punct oarecare al spațiului atomic.

Această probabilitatea se exprimă printr-o ecuație matematică numită **ecuția de undă Schrödinger**, similară cu ecuația propagării undelor utilizate în acustică. Ecuția de undă leagă prin intermediul unei **funcții de undă ψ** asociată electronului, coordonatele

spațiale ale electronului (x, y, z) de energia pe care acesta o posedă (E_T):

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \cdot m}{h^2} \cdot (E_T - E_P) \cdot \psi = 0 \quad (\text{II.36})$$

unde: E_T = energia totală a electronului;

E_P = energia potențială a electronului; $E_T - E_P = E_C$

E_C = energia cinetică a electronului;

ψ = funcția de undă; ea măsoară amplitudinea undei electronice în orice punct din spațiul atomic, de coordonate (x, y, z).

Prin rezolvarea ecuației de undă (II.36) se obțin anumite soluții numite **funcții proprii** ψ_{n,ℓ,m_ℓ} , caracteristice pentru anumite valori ale energiei E_T . Valorile funcțiilor proprii ψ_{n,ℓ,m_ℓ} care satisfac această ecuație, depind fiecare de un set de trei numere cuantice (n, ℓ , m_ℓ) și se numesc funcții de undă orbitale sau, mai simplu, **orbitali**.

Orbitalul care permite stabilirea distribuției electronului în atom se numește **orbital atomic** (se notează s, p, d, f ...), iar în moleculă **orbital molecular** (se notează σ , π).

Ex.: pentru setul de numere cuantice (n = 1, ℓ = 0, m_ℓ = 0) se obține o singură funcție proprie care se notează ψ_{100} , iar orbitalul atomic corespunzător este 1s.

Dacă în teoria Bohr - Sommerfeld orbita electronică era considerată o simplă traiectorie (circulară sau eliptică), în modelul Schrödinger prin orbită electronică sau orbital se înțelege un **nor electronic**, adică o întreagă regiune din jurul nucleului în care electronul poate fi găsit cu o probabilitate maximă.

Probabilitatea statistică ca un electron să se găsească într-o anumită poziție din interiorul atomului este descrisă cu ajutorul funcției de undă ψ prin intermediul densității de probabilitate ($\rho_p = \psi^2$) care indică densitatea de sarcină sau de nor electronic. Se obține deci un model spațial asupra mișcării electronului în atom. Norii electronici specifici diversilor electroni din atom se dispun practic ca niște straturi concentrice în jurul nucleului, corespunzând la diverse nivele de energie.

2.5. Orbitalii atomici și numerele cuantice

Rezultatele modelului atomic cuantic se pot rezuma după cum urmează:

1) Localizarea unui electron în atom nu se poate realiza în mod exact. Ceea ce se poate stabili este regiunea în care electronul se poate găsi cu cea mai mare probabilitate, adică orbitalul ocupat de acesta.

2) Starea unui electron în atom, respectiv orbitalul ocupat de acesta, se poate descrie cu ajutorul unui set de numere cuantice (n, ℓ, m_ℓ). Valorile posibile pe care le pot avea aceste numere se prezintă în Tabelul II.6.

Tabelul II.6. Numerele cuantice

Numărul cuantic	Notăția	Valori posibile	Total valori
Nr. cuantic principal	n	1, 2, 3 ... n	n
Nr. cuantic secundar	ℓ	0, 1, 2 ... (n - 1)	n
Nr. cuantic magnetic	m_ℓ	- ℓ , ... 0 , ... + ℓ	2 · ℓ + 1
Nr. cuantic magnetic de spin*	m_s	+ 1/2 , - 1/2	2

* El nu este prevăzut de modelul cuantic, dar este introdus pentru explicarea scindării (dedublării) unor linii spectrale din spectrele atomice.

3) Electronii dintr-un atom se găsesc în orbitali atomici dispuși pe straturi și substraturi energetice.

4) **Numărul cuantic principal n** caracterizează toți orbitalii care se găsesc pe un **strat (nivel) de energie**:

n:	1	2	3	4	5	6	7	...
stratul:	K	L	M	N	O	P	Q	...

crește distanța (r) față de nucleu →
crește energia totală (E_T) →

5) **Numărul cuantic secundar ℓ** definește tipul și forma orbitalilor dintr-un **substrat (subnivel) de energie**, precum și numărul substraturilor dintr-un strat:

ℓ :	0	1	2	3	4	...
substrat (tipul) :	s	p	d	f	g	...

crește energia →

Forma orbitalilor din substraturile s, p, d, f este diferită (Fig. II.16).

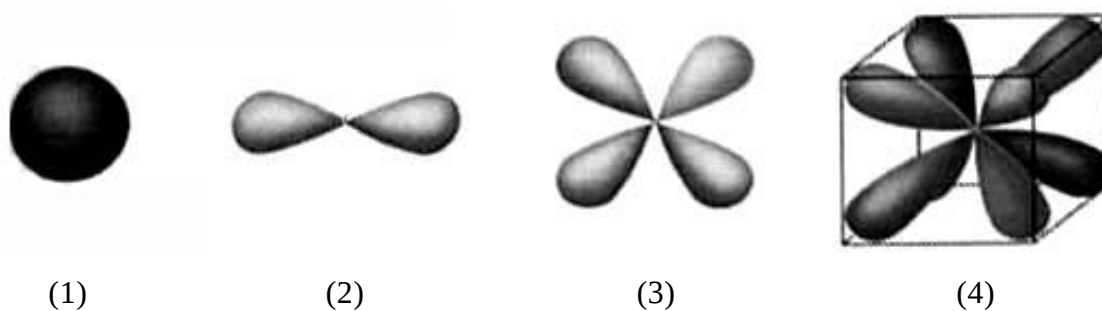


Figura II.16. Forma orbitalilor din substratul s (1), substratul p (2), substratul d (3), substratul f (4)

Numărul de substraturi de pe un strat energetic depinde de numărul de valori posibile ale lui ℓ în raport cu n (respectiv n substraturi pe un strat), conform Tabelului II.7.

Tabelul II.7. Substraturi de energie

Stratul	Valori posibile pentru:		Substraturi	
	n	ℓ	Tipul lor	Numărul lor = n
K	1	0	1s	1
L	2	0, 1	2s , 2p	2
M	3	0, 1, 2	3s , 3p , 3d	3
N	4	0, 1, 2, 3	4s , 4p , 4d , 4f	4

6) **Numărul cuantic magnetic m_ℓ** definește orientarea în câmp magnetic exterior a orbitalilor atomici. El dă informații despre numărul orbitalilor de același tip și aceeași energie (numiți orbitali degenerați) dintr-un substrat electronic.

substratul :	s	p	d	f	...
ℓ	0	1	2	3	...
m_ℓ	0	0, ± 1	0, ± 1 , ± 2	0, ± 1 , ± 2 , ± 3	...
număr orbitali de pe substrat = $2 \cdot \ell + 1$	1	3	5	7	...

Astfel, orientările în câmp magnetic exterior a celor 3 orbitali degenerați de **tip p** se prezintă în Fig. II.17, iar a celor 5 orbitali degenerați de **tip d** se prezintă în Fig. II.18.

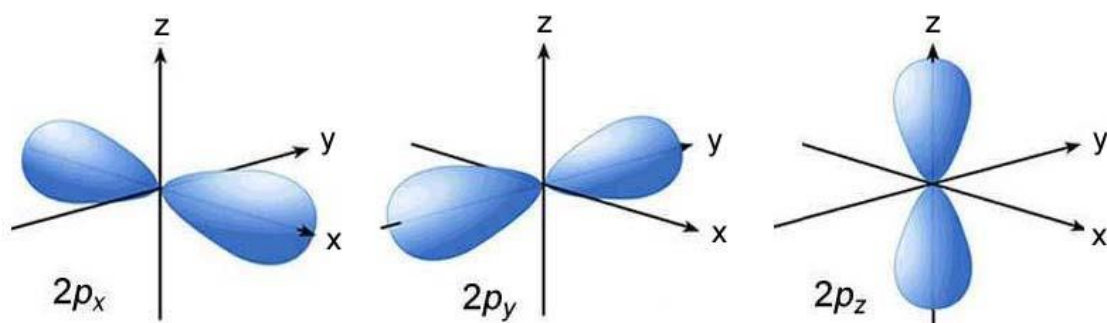


Figura II.17. Diferitele orientări ale celor 3 orbitali degenerați de tip **p**

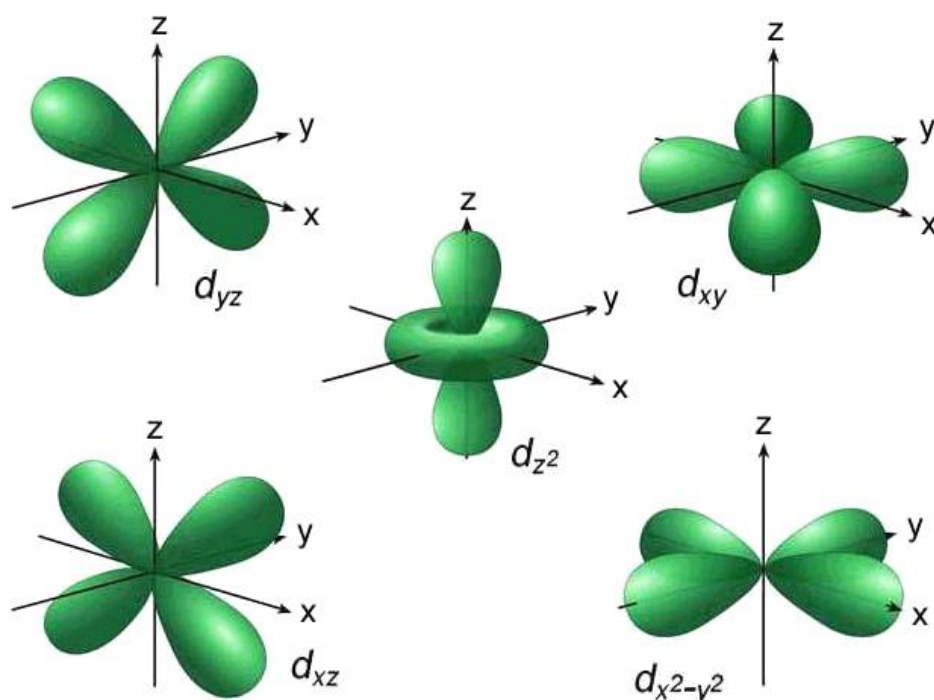


Figura II.18. Diferitele orientări ale celor 5 orbitali degenerați de tip **d**

7) **Numărul cuantic magnetic de spin, m_s** , definește mișcarea de spin, adică de rotație a electronului în jurul propriei axe. A această mișcare poate fi în sensul acelor de ceasornic, sau invers, deci m_s poate avea doar două valori: $m_s = \pm 1/2$.

Doi electroni care au același m_s au spinii paraleli, și invers.

8) Într-un orbital atomic pot exista maxim 2 electroni cu spinul opus. Ei au aceleași valori pentru numerele cuantice (n, ℓ, m_ℓ) , dar diferă prin valoarea lui m_s . Deci, nu există 2 electroni într-un atom cu cele 4 numere cuantice (n, ℓ, m_ℓ, m_s) identice. Cel puțin m_s trebuie să fie diferit.

9) Energia unui electron în atom este limitată, având valori discrete. Această energie se poate estima cu ajutorul funcției de undă corespunzătoare care descrie comportarea electronului respectiv în atom.

10) Numărul maxim de electroni care se pot găsi pe un strat sau substrat energetic depinde de valorile lui n , respectiv ale lui ℓ (Tabelul II.8).

În Tabelul Periodic al elementelor, fiecare nivel reprezintă o perioadă, iar numărul de elemente dintr-o perioadă (X) se calculează cunoscând numărul cuantic principal, n :

$$X = \frac{\left[2n + 3 + (-1)^n \right]^2}{8} \quad (\text{II.37})$$

Tabelul II.8. Structura învelișului electronic

Nivel	Subnivel			Număr de orbitali din:			Număr maxim de electroni din:			Tipul de orbital atomic
	n	ℓ	m _ℓ	Subnivel (2 · ℓ+1)	Nivel (n ²)	m _s *	Subnivel 2·(2·ℓ+1)	Nivel 2·(n ²)		
K	1	s	0	0	1	1 ² = 1	±1/ 2	2	2	1s ²
L	2	s	0	0	1	2 ² = 4	±1/ 2	2	8	2s ²
		p	1	0, ± 1	3		±1/ 2	6		2p ⁶
M	3	s	0	0	1	3 ² = 9	±1/ 2	2	18	3s ²
		p	1	0, ± 1	3		±1/ 2	6		3p ⁶
		d	2	0, ± 1, ± 2	5		±1/ 2	10		3d ¹⁰
N	4	s	0	0	1	4 ² =16	±1/ 2	2	32	4s ²
		p	1	0, ± 1	3		±1/ 2	6		4p ⁶
		d	2	0, ± 1, ± 2	5		±1/ 2	10		4d ¹⁰
		f	3	0, ±1, ±2, ±3	7		±1/ 2	14		4f ¹⁴
O	5	s	0	0	1	5 ² =25	±1/ 2	2	50**	5s ²
		p	1	0, ± 1	3		±1/ 2	6		5p ⁶
		d	2	0, ± 1, ± 2	5		±1/ 2	10		5d ¹⁰
		f	3	0, ±1, ±2, ±3	7		±1/ 2	14		5f ¹⁴
		g	4	0, ±1, ±2, ±3, ±4	9		±1/ 2	18		5g ¹⁸

* m_s ia valorile $\pm 1/2$ pentru fiecare valoare a lui m_ℓ ;

** pe stratul O pot exista teoretic 50 de electroni, din care 18 electroni pe substratul g . Practic, în prezent nu se cunosc elemente (atomi) care să conțină mai mult de 32 de electroni în stratul O.

2.6. Formarea structurilor (configurațiilor) electronice ale atomilor

Ordinea și modul în care se completează cu electroni stările energetice (orbitalii) dintr-un atom, aflat în stare fundamentală, se numește **configurație electronică** a atomului respectiv.

Aceasta se stabilește cunoscând numărul atomic Z al elementului (atomului) și aplicând următoarele principii:

a) Principiul ocupării cu electroni a subnivelelor energetice, respectiv a orbitalilor atomici, în ordinea crescătoare a energiei acestora. Într-un atom, electronii vor ocupa pozițiile energetice (sau orbitalii) cu cele mai joase energii. Prin urmare, ordinea de ocupare cu electroni a orbitalilor atomici, respectiv ordinea creșterii energiei lor, corespunde seriei:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f \dots$$

Grafic, ordinea de ocupare cu electroni a orbitalilor atomici se poate reda așa cum se prezintă în Fig.II.19.

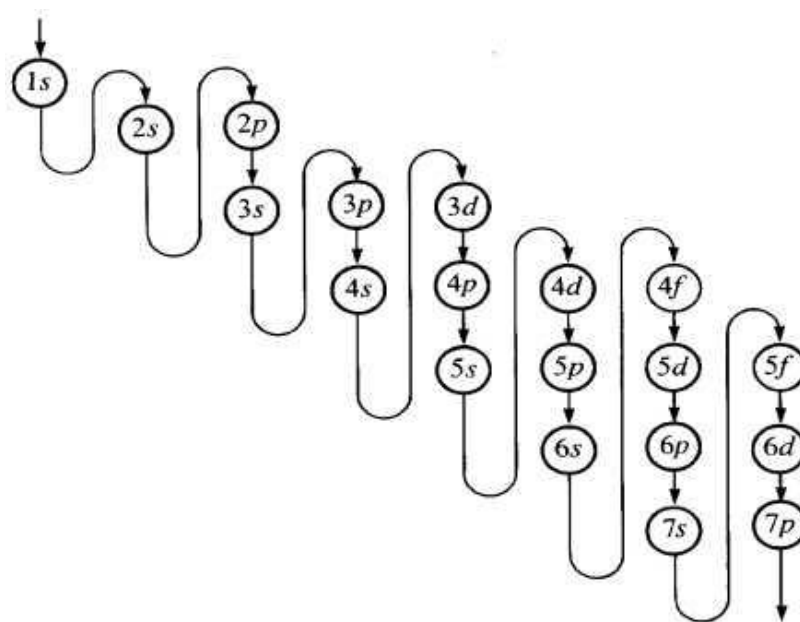


Figura II.19. Prezentarea grafică a ordinii de ocupare cu electroni a orbitalilor atomici din nivele și subnivele

b) Principiul excluziunii al lui Pauli. Conform acestui principiu, *într-un atom nu pot exista doi electroni cu toate cele 4 numere cuantice (n, ℓ, m_ℓ, m_s) identice*. Sau, în altă formulare, *într-o orbită nu pot exista decât maxim doi electroni cu spinul opus* (se simbolizează $\uparrow\downarrow$).

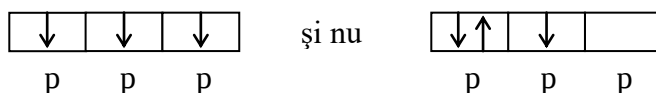
Ex.: orbitalul 1s este ocupat complet când el conține doi electroni pentru care $n = 1$, $\ell = 0$ și $m_\ell = 0$, dar $m_s = -1/2$ pentru primul electron și $m_s = +1/2$ pentru cel de al



doilea electron. Se simbolizează:

c) Regula lui Hund. Această regulă stabilește că *orbitalii unui subnivel (numiți orbitali degenerați) având aceeași energie, se ocupă mai întâi cu câte un electron și apoi cu cel de al doilea electron, cu spinul opus.*

Ex.: dacă în subnivelul 3p sunt 3 electroni, se simbolizează:



În Fig.II.20 se prezintă configurațiile electronice pentru primele elemente ale Sistemului Periodic, iar în Anexa 2 se prezintă configurațiile electronice ale tuturor elementelor cunoscute.

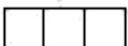
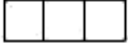
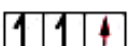
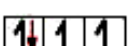
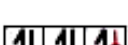
	diagrama orbitalilor			configurația electronică
	1s	2s	2p	
^1H				$1s^1$
^2He				$1s^2$
^3Li				$1s^2 2s^1$
^4Be				$1s^2 2s^2$
^5B				$1s^2 2s^2 2p^1$
^6C				$1s^2 2s^2 2p^2$
^7N				$1s^2 2s^2 2p^3$
^8O				$1s^2 2s^2 2p^4$
^9F				$1s^2 2s^2 2p^5$
^{10}Ne				$1s^2 2s^2 2p^6$

Figura II.20. Configurațiile electronice pentru primele 10 elemente din Sistemul Periodic

3. Clasificarea periodică a elementelor chimice. Tabelul Periodic al elementelor

D. Mendeleev (1869 - 1871) și L. Meyer (1869), lucrând în mod independent, au observat că proprietățile elementelor sunt funcții periodice ale masei lor atomice A (legea periodicității). Legea periodicității stabilită de Mendeleev s-a concretizat în Sistemul Periodic al lui Mendeleev care s-a dovedit a fi prima formă revoluționară a sistematizării elementelor cunoscute la acea vreme.

În termeni moderni, **legea periodicității** stabilește că:

Proprietățile elementelor sunt funcții periodice ale numărului atomic (Z) caracteristic fiecărui element.

Tabelul (Sistemul) Periodic este o aranjare a elementelor în ordinea crescătoare a numerelor lor atomice, în care atomii cu proprietăți asemănătoare sunt dispuși în coloane verticale numite grupe.

Forma lungă a Sistemului Periodic (Fig. II.21), propusă de Rang (1893) și ameliorată de A. Werner (1905), este forma folosită în prezent. Ea constă din 7 linii orizontale, numite **perioade** sau serii și din 18 coloane verticale, numite **grupe** (8 grupe principale I A, ..., VIII A, respectiv 8 grupe secundare I B, ..., VIII B).

Această formă reliefează ocuparea cu electroni a subnivelelor s, p, d și f, ceea ce determină împărțirea elementelor pe blocuri de elemente:

- blocul s (grupele I A, II A și He);
- blocul p (grupele III A, ... , VIII A);
- blocul d (grupele I B, ... , VIII B);
- blocul f (elementele din familia lantanidelor și actinidelor).

Periodicitatea proprietăților elementelor este atribuită periodicității numărului de electroni aflați pe ultimul strat energetic, electroni numiți electroni de valență. Numărul lor variază de la 1 la 8, ultima fiind starea de octet (foarte stabilă) caracteristică gazelor nobile (grupa VIII A). Elementele care conțin același număr de electroni de valență formează o grupă și au proprietăți asemănătoare.

Diferențele care apar între proprietățile fizice și chimice ale elementelor sunt determinate de:

- mărimea sarcinii nucleare și numărul de electroni din nivelele care înconjoară nucleul, ambele egale cu numărul atomic Z ;
- numărul nivelelor energetice și numărul electronilor din aceste nivele, în special cei din stratul exterior, de valență;
- distanța dintre electronii aflați în nivele și distanța lor față de nucleu.

Perioade	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
			IIIB		IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB						
	Grupe																		
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	57 La	¹ 72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	² 104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 ?	111 ?	112 ?	113 ?	114 ?	115 ?	116 ?	117 ?	118 ?	
6	Lantanide			¹ 58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
7	Actinide			² 90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Figura II.21. Forma lungă a Sistemului Periodic al elementelor:
deasupra simbolului elementului se prezintă masa lui atomică (A),
iar dedesubt numărul lui atomic (Z)

3.1. Proprietăți periodice și neperiodice ale elementelor

A) Proprietăți neperiodice:

Proprietățile fizice ale elementelor legate de structura nucleului atomic sunt **proprietăți neperiodice**; aceste proprietăți variază monoton de la un element la altul. Așa sunt:

- **numărul atomic Z**; el reprezintă numărul de protoni din nucleul atomic. Pentru un atom neutru, Z semnifică și numărul de electroni din învelișul electronic;
- **masa atomică A**; ea reprezintă numărul de protoni și neutroni din nucleul atomic:

$$A = Z + N \quad (\text{II.38})$$

unde: N = număr de neutroni;

Z = număr de protoni.

B) Proprietăți periodice:

Proprietățile determinate de configurația învelișului de electroni, în special a învelișului electronic exterior, care se repetă periodic se numesc **proprietăți periodice**.

În cadrul grupelor, elementele au proprietăți fizice asemănătoare, dar nu identice, care variază cu numărul atomic Z . În cadrul perioadelor, aceste proprietăți se schimbă periodic de la stânga la dreapta.

Din categoria proprietăților periodice fac parte: raza atomică și raza ionică, volumul atomic, energia de ionizare, afinitatea electronică, electronegativitatea, numărul (starea) de oxidare și valența, potențialul standard de oxido - reducere, puterea de polarizare și polarizabilitatea, temperatura de topire și temperatura de fierbere, căldura molară de topire și căldura molară de vaporizare etc.

În Anexa 2 se prezintă o parte dintre proprietățile periodice ale elementelor.

a) Raza atomică și raza ionică, r_a și r_i , [Å], [nm]

Considerând atomii de formă sferică, se poate defini *raza atomului liber ca fiind distanța de la nucleu la punctul de densitate electronică radială maximă a orbitalului atomic de valență ocupat cu electroni*.

Unitatea de rază atomică o constituie raza Bohr a atomului de hidrogen ($r_H = 0,529 \text{ Å}$). Raza atomului liber nu se poate determina experimental. Se poate însă determina lungimea unei legături la care participă doi atomi, obținându-se **raza atomică relativă**, care se ia drept rază atomică.

În funcție de tipul de legătură stabilit între doi atomi adiacenți se definesc: **raza covalentă**, **raza metalică** și **raza ionică**. De obicei, primele două tipuri de raze se definesc prin termenul sinonim de rază atomică.

Valorile razelor atomice și ionice depind de o serie de factori, precum: natura atomilor (ionilor) adiacenți, ordinul legăturii (sau numărul de legături formate de un atom sau ion în moleculă), numărul de coordinație sau numărul de atomi sau ioni care înconjoară un atom sau ion dat, tipul de hibridizare, starea de oxidare, sistemul de cristalizare etc.

În general, se remarcă faptul că razele atomice și ionice scad în perioadă odată cu creșterea numărului atomic Z (Tabelul II.9 și Tabelul II.10). Această descreștere se datorează creșterii sarcinii nucleare, care atrage mai puternic electronii periferici.

Tabelul II.9. Razele atomice (r_a) ale atomilor elementelor din perioada a 3-a

Atomul	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
r_a (Å)	1,86	1,60	1,43	1,17	1,10	1,04	0,99	0,98
sarcina nucleară, Z	+11	+12	+13	+14	+15	+16	+17	+18
configurația electronică (nr. de e^-)	$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^1$ (11 e^-)	$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2$ (12 e^-)	$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^1$ (13 e^-)	$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^2$ (14 e^-)	$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^3$ (15 e^-)	$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^4$ (16 e^-)	$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^5$ (17 e^-)	$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^6$ (18 e^-)

Tabelul II.10. Razele ionice (r_i) ale unor ioni izoelectronici* corespunzători elementelor din perioada a 3-a

Ionul	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	P ³⁻	S ²⁻	Cl ¹⁻	Ar ⁰
r_i (Å)	0,95	0,65	0,50	0,41	2,12	1,84	1,81	0,98
sarcina nucleară, Z	+11	+12	+13	+14	+15	+16	+17	+18
configurația electronică (nr. de e ⁻)	1s ² 2s ² 2p ⁶ (10 e ⁻)	1s ² 2s ² 2p ⁶ (10 e ⁻)	1s ² 2s ² 2p ⁶ (10 e ⁻)	1s ² 2s ² 2p ⁶ (10 e ⁻)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ (18 e ⁻)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ (18 e ⁻)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ (18 e ⁻)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ (18 e ⁻)

*ionii izoelectronici sunt ionii care au aceeași configurație electronică.

În grupe, razele atomice sau ionice cresc de sus în jos, ca urmare a creșterii numărului de straturi electronice (Tabelul II.11). Această creștere este mai pronunțată pentru elementele din grupele principale, în special la cele cu numere atomice Z mari.

Tabelul II.11. Razele atomice (r_a) ale atomilor elementelor din grupa VII A

Atom	r_a (Å)	Sarcina nucleară, Z	Numărul de electroni de pe fiecare nivel energetic
F	0,64	+ 9	2, 7
Cl	0,99	+ 17	2, 8, 7
Br	1,14	+ 35	2, 8, 18, 7
I	1,33	+ 53	2, 8, 18, 18, 7
At	1,40	+ 85	2, 8, 18, 32, 18, 7

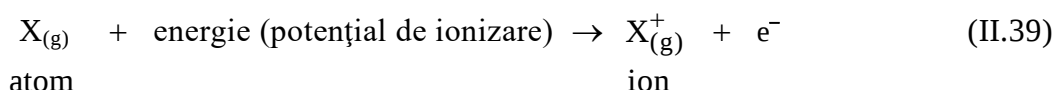
Cunoașterea razelor atomice și ionice este importantă în aprecierea a numeroase proprietăți ale substanțelor. Astfel, raportul $r_{\text{cation}} / r_{\text{anion}}$ determină tipul de rețea cristalină adoptat de o substanță preponderent ionică. Apoi, este de așteptat ca atomii cu raze mici să formeze combinații preponderent covalente, iar cei cu raze mari combinații preponderent ionice. De asemenea, ionii cu raze apropiate și cu aceeași stare de oxidare sunt izomorfi, adică se pot înlocui unul cu altul în cadrul unui compus chimic.

b) Energia de ionizare, I, [J], [eV]

Ușurința cu care un atom formează ioni pozitivi, prin cedare de electroni, depinde de mărimea energiei de ionizare.

Energia de ionizare (I) reprezintă energia minimă necesară smulgerii unui electron, al celui mai slab legat, dintr-un atom aflat în stare gazoasă pentru formarea unui ion pozitiv (cation).

Din definiție rezultă că procesul de ionizare este un proces endoenergetic, adică are loc cu absorbție de energie:



Ex.: ionizarea atomului de hidrogen:



Pentru îndepărtarea primului electron dintr-un atom se definește primul potențial de ionizare; pentru cel de al 2-lea electron se definește al doilea potențial de ionizare ș.a.m.d.

În general, în perioadă energia de ionizare crește de la stânga la dreapta. Această creștere se datorează pe de o parte scăderii razei atomice, iar pe de altă parte creșterii sarcinii nucleare efective.

În cadrul unei grupe, energia de ionizare scade datorită creșterii razei atomice, deci a distanței electronului față de nucleu, precum și a creșterii forței de repulsie a electronilor din straturile electronice interne (efectul de ecranare).

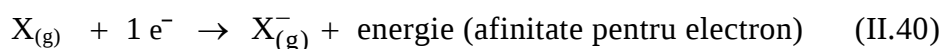
Mărimea energiei de ionizare este o măsură a activității chimice a unui element, respectiv a tendinței lui de a forma ioni pozitivi (cationi). Elementele ai căror atomi prezintă valori mici ale energiei de ionizare, și anume cele plasate în stânga Sistemului Periodic, au caracter **metalic** și sunt **electropozitive**.

Din 112 elemente cunoscute, 88 au caracter metalic.

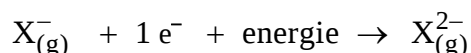
c) Afinitatea pentru electron, A.E., [J], [eV]

Afinitatea pentru electron este definită ca fiind energia eliberată de un atom sau ion, în stare gazoasă, la captarea unui electron pentru a forma un ion negativ (anion).

Prin urmare, procesul de adiție a unui electron de către un atom este un proces exoenergetic:



Captarea unui alt electron la ionul deja format (X^-) întâmpină repulsia electrostatică a primului electron acceptat și de aceea procesul devine endoenergetic:



Din acest motiv anionii divalenți monoatomici (de ex.: O^{2-} , S^{2-} etc.) nu sunt stabili decât în rețele cristaline (de ex.: în CaO, MgS etc.), iar anioni trivalenți monoatomici nu se cunosc.

În general, afinitatea electronică crește în perioadă de la stânga la dreapta, iar în grupă scade de sus în jos. Cu cât valoarea afinității pentru electron este mai mare în valoare absolută cu atât tendința atomilor de a forma ioni negativi este mai pronunțată.

Afinități pentru electron negative, mari în valoare absolută, prezintă elementele din dreapta Sistemului Periodic, și anume din grupele VII A și VI A. Aceste elemente au caracter **electronegativ** pronunțat și se cunosc sub denumirea de **nemetale**.

Din 112 elemente cunoscute, 19 sunt nemetale.

d) Electronegativitatea, E

Atât energia de ionizare cât și afinitatea pentru electron sunt mărimi care se referă la proprietățile atomilor liberi. Criteriul de apreciere a capacității de a atrage electroni a unui atom dintr-o moleculă este electronegativitatea.

Conceptul de **electronegativitate** a fost introdus de *L. Pauling* (1931) pe care o definește ca fiind *puterea unui atom dintr-o moleculă de a atrage către sine norul electronic*.

În general, electronegativitatea crește în perioadă de la stânga la dreapta, odată cu creșterea sarcinii nucleare, iar în grupă scade de sus în jos, odată cu creșterea numărului atomic Z .

Cel mai electronegativ element este fluorul ($E_F = 4,0$), iar cel mai slab electronegativ este cesiul ($E_{Cs} = 0,7$).

Cunoașterea valorilor electronegativităților atomilor este necesară în aprecierea comportării atomilor în moleculă și a proprietăților moleculelor respective:

- dacă electronegativitățile sunt mari și identice, între cei doi atomi se stabilesc legături covalente nepolare;

Ex.: în F_2 , Cl_2 , O_2 , ...

- dacă electronegativitățile sunt mari și diferite, se formează legături covalente polare;

Ex.: în HCl , H_2O , ...

- dacă diferența de electronegativitate este mare, se stabilesc legături ionice;

Ex.: în KCl , $NaBr$, ...

- dacă electronegativitățile sunt mici și identice, se stabilesc legături metalice.

Ex.: în sodiu metalic, cupru metalic, ...

De asemenea, cunoscând valorile electronegativităților atomilor se poate stabili starea de oxidare a fiecărui atom dintr-o combinație chimică.

e) Numărul (starea) de oxidare (N.O.)

Numărul (starea) de oxidare a unui atom reprezintă o mărime cu ajutorul căreia se apreciază caracterul pozitiv sau negativ al atomilor dintr-o moleculă.

Starea de oxidare a unui atom reprezintă o atribuire formală de sarcini și anume sarcina electrică pe care ar avea-o atomul respectiv dacă electronii de legătură ar fi atașați atomilor în mod convențional, în funcție de valoarea electronegativității lor.

Pentru compușii ionici numărul de oxidare al unui element este egal cu sarcina ionului și reprezintă **valența electrochimică** a acestuia.

Ex.: pentru NaCl avem $N.O._{Na} = +1$ iar $N.O._{Cl} = -1$

Numărul de oxidare pentru compușii covalenți se mai numește și **valență covalentă**. În acest caz, elementul cel mai electronegativ are N.O. negativ, iar elementul mai puțin electronegativ are N.O. pozitiv.

Ex.: pentru HCl avem $N.O._H = +1$ iar $N.O._{Cl} = -1$

Atribuirea numărului de oxidare pentru un element aflat într-un compus se face pe baza unor reguli:

- N.O. al unui atom dintr-o substanță elementară este egal cu zero;

Ex.: $Na^0, Cl_2^0, H_2^0, O_2^0, O_3^0, P_4^0, S_8^0, \dots$

- În substanțe compuse, suma N.O. pentru toți atomii sau ionii din moleculă este zero;

- Elementele mai electronegative au obișnuit N.O. negativ, iar cele mai electropozitive au N.O. pozitiv;

- N.O. al unui ion monoatomic dintr-o substanță preponderent ionică este egal cu sarcina lui electrică;

Ex.: pentru Na_2S avem $N.O._{Na} = +1$ iar $N.O._S = -2$ deci: $Na_2^{1+}S^{2-}$

Pentru metalele din grupele principale N.O. este egal cu numărul grupei, iar pentru nemetale N.O. este egal cu 8 minus numărul grupei. Metalele tranzitionale au N.O. multiple;

- În compușii lui, hidrogenul are $N.O. = +1$, excepție fac hidrurile metalice unde hidrogenul are $N.O. = -1$;

Ex.: $H^{+1}Cl^{-1}, Ca^{+2}H_2^{-1}, \dots$

- În compușii lui, oxigenul are $N.O. = -2$, excepție peroxizii unde oxigenul are $N.O. = -1$;

Ex.: $Mg^{+2}O^{-2}, H_2^{+1}O^{-2}, H_2^{+1}O_2^{-1}, \dots$

- Pentru un ion poliatomic, suma algebrică a N.O. ale elementelor prezente în ion trebuie să fie egală cu sarcina ionului;

Ex.: pentru ionul SO_4^{2-} : $N.O._S + 4 N.O._O = -2$

adică $(+6) + 4(-2) = -2$ deci: $(S^{+6}O_4^{-2})^{-2}$

- N.O. al unui element aflat într-un compus se poate determina ținând cont de regulile de mai sus.

Ex.: cât este N.O. al P în H_3PO_4 ?

$H_3^{+1}P^xO_4^{-2}$ deci: $3(+1) + x + 4(-2) = 0$

rezultă: $x = +5$

prin urmare: $N.O._P = +5$ $H_3^{+1}P^{+5}O_4^{-2}$

Capitolul III. LEGĂTURI CHIMICE

În condițiile naturale de pe planeta noastră, sub formă de atomi liberi stabili există doar gazele rare și metalele în stare de vapori.

Atomii celorlalte elemente se găsesc combinați, fie între ei formând substanțe simple (de ex.: Au metalic, O_2 , H_2 , N_2 etc.), fie cu atomii altor elemente formând substanțe compuse (de ex.: H_2O , $NaCl$ etc.).

*Interacția care se stabilește între doi atomi într-o combinație simplă sau compusă se numește **legătură chimică**.*

Se poate spune că există trei moduri principale, distincte, prin care atomii se pot uni între ei, sau trei tipuri de legături chimice:

- **legătura ionică** sau **electrovalența**; ea nu este altceva decât o atracție electrostatică între sarcini de semn contrar (ioni pozitivi și ioni negativi), conform legii lui Coulomb;
- **legătura covalentă** sau **covalența**; spre deosebire de electrovalență, covalența este o legătură adevărată; atomii legați covalent formează o moleculă cu structură bine definită;
- **legătura metalică**; ea apare doar între atomii metalelor în stare solidă sau lichidă; se caracterizează printre altele prin faptul că îngăduie unora dintre electroni să circule cu mare ușurință de la un atom la altul.

În afara acestor trei tipuri de legături chimice fundamentale, se cunoaște și un alt gen de legături, mai slabe, între molecule, respectiv **legăturile intermoleculare**. Din această categorie fac parte: legăturile (punțile) de hidrogen și legăturile van der Waals.

În cele ce urmează se prezintă tratarea clasică, respectiv modernă, a legăturii chimice.

1. Teoria clasică (electronică) a legăturii chimice

Odată cu înțelegerea configurației electronice a atomilor s-a creat posibilitatea fundamentării teoretice a noțiunii de legătură chimică.

Studiul configurației electronice a atomilor elementelor din Sistemul Periodic a arătat că gazele rare (grupa VIII A), caracterizate printr-o mare stabilitate chimică, au pe nivelul exterior (de valență) 8 electroni cuplați, cu excepția heliului care are 2 electroni. Octetul ($ns^2 np^6$) și respectiv dubletul ($1s^2$) de electroni reprezintă configurații de electroni excepțional de stabile.

Atomii celorlalte elemente au un număr mai mic de electroni în nivelul exterior, deci sunt instabili și în consecință tind să-și formeze configurații de stabilitate maximă identice cu cele ale gazului rar cel mai apropiat din Sistemul Periodic. Acest lucru este posibil fie prin

transfer, fie prin punere în comun de electroni, între atomii respectivi formându-se **legătura chimică**. Rezultă sisteme complexe stabile, adică substanțe elementare și combinații chimice.

O primă generalizare a observațiilor experimentale privind legătura chimică o dă **teoria electronică** elaborată între anii 1916 - 1921 de W. Kossel, G. Lewis și I. Langmuir.

Admițând două posibilități de realizare a configurației stabile (de octet sau de dublet) a ultimului strat electronic, respectiv **transferul de electroni între atomi** (legătura ionică) și **punerea în comun de electroni între atomi** (legătura covalentă), teoria electronică a demonstrat în baza modelului Bohr - Sommerfeld că sistemele moleculare sunt mai stabile decât atomii izolați.

În funcție de diferența de electronegativitate dintre atomii participanți la legătură, teoria electronică prevede patru tipuri de legături chimice:

- **legătura ionică** între atomi cu electronegativități diametral opuse;
Ex.: în NaCl, LiO etc.
- **legătura covalentă nepolară** între atomi cu electronegativități mari și identice;
Ex.: în H₂, O₂, N₂ etc.
- **legătura covalentă polară** între atomi cu electronegativități mari și diferite;
Ex.: în H₂O, HCl, NH₃ etc.
- **legătura metalică** între atomi cu electronegativități mici și identice.
Ex.: în Na metalic, Cu metalic etc.

1.1. Legătura ionică

Legătura ionică (electrovalentă sau heteropolară) se realizează prin transferul total al unor electroni de la un atom cu electronegativitate și energie de ionizare mici (metal) la un atom cu electronegativitate și afinitate pentru electron mari (nemetale) (W. Kossel, 1916).

Deci, atomii elementelor electropozitive (metalele) pierd ușor electroni, devenind **ioni pozitivi (cationi)** cu configurația electronică a gazului rar precedent din Sistemul Periodic.

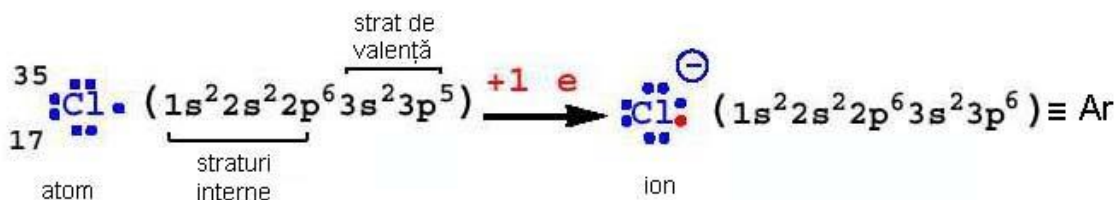
Ex.: formarea ionului de sodiu (Na are un potențial de ionizare mic).



Cu cât atomul are mai puțini electroni de valență, cu atât este mai mare tendința lui de a-i pierde și de a forma un ion pozitiv. Ușurința unui atom de a pierde electronii este legată de valoarea energiei de ionizare (E.I.) proprii.

În schimb, atomii elementelor electronegative (nemetalele) pot accepta ușor electroni în stratul exterior, completându-și octetul și devenind **ioni negativi (anioni)** cu configurația gazului rar următor din Sistemul Periodic.

Ex.: formarea ionului de clor (Cl are afinitate pentru electron mare).



Ușurința unui atom de a câștiga electroni este legată de valoarea afinității pentru electron (A.E.) proprii.

Formarea ionilor pozitivi și negativi nu este independentă, ci simultană. Între ionii formați se stabilesc forțe de atracție electrostatice, de tip coulombian, rezultând compusul ionic.

Ex.: formarea NaCl (clorură de sodiu)



Deși convențional se spune “moleculă ionică”, combinațiile ionice nu sunt formate din molecule, ci din “perechi de ioni” ce formează rețele cristaline. În aceste cristale fiecare ion este înconjurat de **n** ioni de semn contrar (unde **n** reprezintă **numărul de coordinație, N.C.**), de unde rezultă caracterul de nesaturare al acestei legături.

De exemplu, în cristalul de NaCl (Fig. III.1) fiecare ion de Na^+ (respectiv Cl^-) este înconjurat de 6 ioni de Cl^- (respectiv Na^+), deci N.C. = 6 pentru Na^+ (respectiv Cl^-).

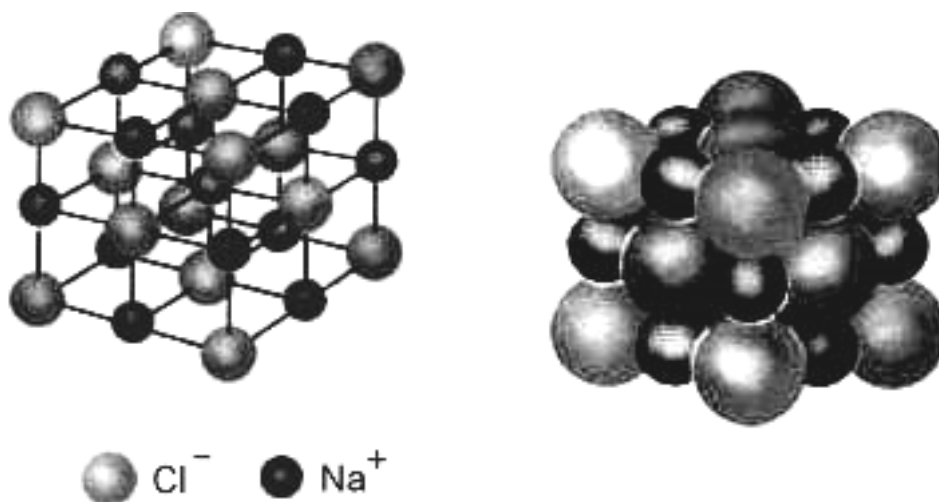


Figura III.1. Aranjamentul ionilor de Na^+ și Cl^- în rețeaua ionică a NaCl

Prin urmare, un compus ionic se notează printr-o **formulă empirică** (de ex., NaCl) ce indică raportul dintre ionii pozitivi și negativi din combinația respectivă (de ex., în NaCl raportul ionic este $\text{Na}^+ : \text{Cl}^- = 1:1$).

Pentru ca o legătură chimică să fie stabilă, la formarea ei trebuie să se elibereze energie (proces exoterm). Cu cât această energie este mai mare, cu atât combinația este mai stabilă. Energia de formare a combinațiilor ionice din ionii izolați, raportată la un mol de substanță reflectă **tăria legăturii ionice**. Energia de formare a cristalelor din ioni (numită **energie de rețea**) este energia eliberată la formarea rețelei cristaline, ea “acoperind” energiile necesare formării ionilor (proces endoenergetice pentru toți ionii pozitivi și pentru majoritatea ionilor negativi).

Ex.: Valoarea energiei de rețea pentru NaCl este de ~ 769 kJ/mol. Prin urmare, pentru a separa ionii de Na^+ și Cl^- dintr-un mol de NaCl este necesară o energie de 769 kJ.

Caracteristicile legăturii ionice:

- constă din atracția preponderent electrostatică dintre ionii de semn contrar;
- nu este orientată în spațiu, ionii comportându-se ca sfere rigide încărcate uniform cu electricitate, care pot atrage uniform din orice direcție ionii de semn contrar pentru a forma un edificiu cristalin (astfel se explică dizolvarea combinațiilor ionice în solvenții polari și izomorfismul);
- este nesaturată; un ion se înconjoară de un număr maxim de ioni de semn contrar, care se dispun la o distanță de echilibru permisă de egalarea forțelor de atracție cu cele de repulsie;
- numărul de coordinație (N.C.) depinde de raportul $r_{\text{cation}} / r_{\text{anion}}$;
- este o legătură puternică;
- nu există legătură ionică pură datorită polarizației mutuale a ionilor din rețelele cristaline, ceea ce conferă acestuia un caracter parțial covalent. Deci, legătura ionică poate fi considerată un caz limită al legăturii covalente polare.

Proprietățile generale ale substanțelor ionice:

- sunt substanțe solide, cristaline, cu temperaturi de topire și de fierbere ridicate (ca o consecință a tăriei legăturii și a energiei de rețea ridicate);
- sunt solubile în solvenții polari (apă) și insolubile în solvenții nepolari;
- conduc curentul electric doar în topitură sau în soluție apoasă (sunt **electroliți**);
- se caracterizează printr-un moment de dipol (μ) permanent cu valori foarte mari ($\mu > 5$), ceea ce determină o polarizare puternică.

1.2. Legătura covalentă

Legătura covalentă se realizează prin punerea în comun sau cuplarea electronilor de valență necuplați proveniți în mod egal de la doi atomi identici sau diferiți cu electronegativități mari (nemetale), cu energia de ionizare și afinitatea pentru electron similare (G.N. Lewis, 1916).

În urma punerii în comun de electroni se formează perechi de electroni, numite **perechi de electroni de legătură**, care aparțin în egală măsură celor doi atomi. Restul electronilor de valență, care nu participă la legătură se numesc **perechi de electroni neparticipanți**. Atomii pot pune în comun 1, 2 sau 3 electroni fiecare, formând astfel o legătură simplă, dublă sau triplă.

Legătura covalentă conduce la formarea de molecule distincte (cu mici excepții), compuşii rezultați fiind numiți **compuşii moleculari** sau **covalenți**.

Teoria electronică introduce următoarele tipuri de covalențe, după natura chimică a atomilor implicați:

- **legătura covalentă normală**, când perechea de electroni de legătură se formează prin participarea fiecărui atom cu câte un electron. Dacă atomii implicați sunt identici legătura este **covalent nepolară** (de ex.: în H_2 , Cl_2 , O_2 etc.), iar cei doi electroni de legătură sunt repartizați uniform între cele două nuclee ale celor doi atomi. Dacă atomii sunt diferiți, legătura este **covalent polară** (de ex.: în HCl , H_2O , NH_3 etc.), iar perechea de electroni de legătură este atrasă mai puternic de nucleul atomului mai electronegativ, apărând astfel sarcini parțiale negative ($-\delta$) și pozitive ($+\delta$) la cei doi atomi;

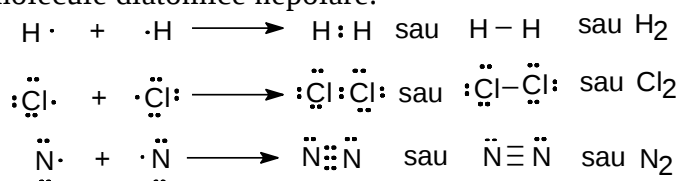
- **legătura covalent - coordinativă (dativă)** se stabilește atunci când perechea de electroni de legătură este furnizată de un atom care posedă perechi de electroni neparticipanți, numit **donor** (sau bază Lewis). Atomul deficitar în electroni, dar cu orbitali de valență liberi, se numește **acceptor** (sau acid Lewis). Această legătură este întâlnită în ioni complecși anorganici (NH_4^+ , H_3O^+ etc.), în combinații complexe etc.

Caracterul legăturii covalente este transferat și substanțelor respective, distin-gându-se: substanțe covalente nepolare, polare sau covalent - coordinative (complexe).

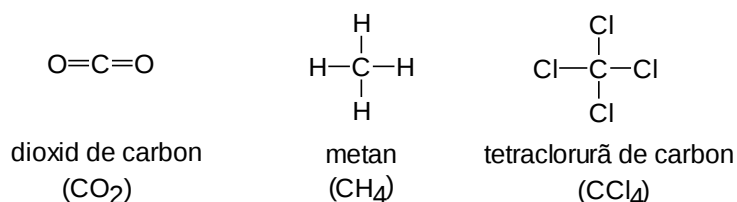
a) Substanțe covalente nepolare:

Aceste substanțe provin fie din unirea covalentă a atomilor de același fel (covalență homonucleară, $A - A$) cu formarea de molecule diatomice (de ex.: H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 etc.), fie din unirea covalentă a atomilor diferiți cu formarea de molecule simetrice, ce conțin cel puțin două legături polare dispuse liniar (de ex.: CO_2 , CH_4 , CCl_4 , CS_2 etc.).

Ex. 1: molecule diatomice nepolare:



Ex. 2: molecule simetrice nepolare:

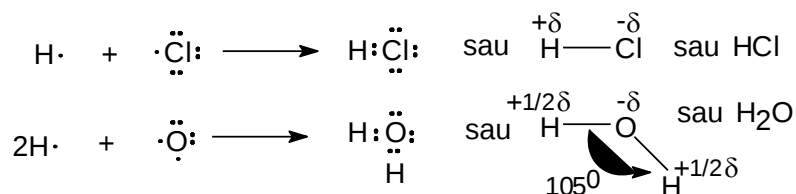


- legăturile sunt polare dar polaritatea moleculei este zero.

b) Substanțe covalente polare:

Aceste substanțe provin prin unirea covalentă a unor atomi diferiți (covalență heteronucleară, A – B) care diferă prin electronegativitatea lor. Se formează molecule polare în care densitatea norului electronic este mai mare în jurul nucleului atomului mai electronegativ (de ex.: HCl, H₂O, NH₃, SO₂, CO, NO etc.).

Ex.:



Cu cât distanța dintre centrul sarcinilor pozitive și centrul sarcinilor negative este mai mare, cu atât molecula este mai polară, ea căpătând și un caracter ionic.

Moleculele substanțelor covalente polare se comportă ca un **dipol electric**, deci, sub influența unui câmp electric exterior ele tind să se alinieze cu polul pozitiv (respectiv negativ) spre electrodul negativ (respectiv pozitiv) (Fig. III.2).

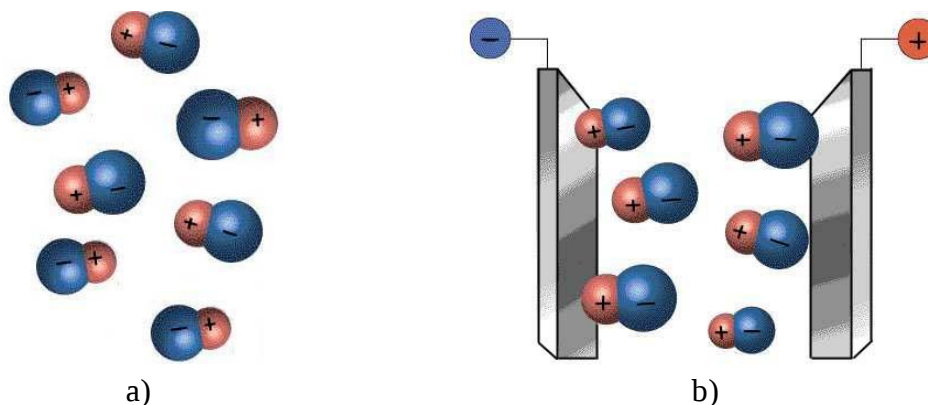


Figura III.2. Orientarea moleculelor polare (de ex.: HCl) în absența (a) sau în prezența (b) unui câmp electric exterior

Există și molecule covalente nepolare care, în anumite condiții, sub influența unui câmp electric exterior, devin polare. Ele suferă o polarizație temporară, devenind dipoli induși sau temporari.

Moleculele polare posedă un moment electric, numit **moment de dipol** (μ), dat de relația:

$$\mu = e \cdot d \quad (\text{III.1})$$

unde: e = sarcina electrică elementară (în C);

d = distanța internucleară sau lungimea covalenței (în m);

μ = momentul de dipol exprimat în debye (D);

$$1 \text{ D} = 1,602 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$$

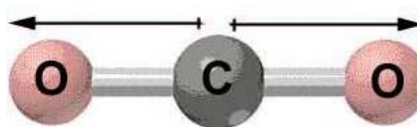
În Tabelul III.1 se prezintă valoarea momentului de dipol pentru unele molecule simple.

Tabelul III.1. Dipolmomentul (μ) pentru unele molecule simple

Substanța	μ (D)	Substanța	μ (D)	Substanța	μ (D)	Substanța	μ (D)
H ₂	0	CO ₂	0	O ₂	0	CH ₃ Cl	1,86
HF	1,90	CS ₂	0	O ₃	0,49	CH ₂ Cl ₂	1,56
HCl	1,03	CO	0,10	H ₂ O	1,84	CHCl ₃	1,02
HBr	0,80	SO ₂	1,60	H ₂ O ₂	2,26	CCl ₄	0
HI	0,40	NO	2,16	NH ₃	1,46	NaCl	10,0
Cl ₂	0	NO ₂	0	N ₂	0	CsI	12,1

Moleculele cu moment electric egal cu zero posedă un centru de simetrie și sunt molecule nepolare. În aceste molecule momentele de legătură, egale și dirijate în sensuri opuse, se compensează.

Ex.: molecula de dioxid de carbon



O asemenea compensare nu are loc când molecula are o formă angulară sau piramidală. Un exemplu este molecula de apă în care cele două legături polare H – O formează un unghi de 105° , deci $\mu_{\text{H}_2\text{O}} \neq 0$ respectiv, $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84 \text{ D}$ (Fig. III.3).

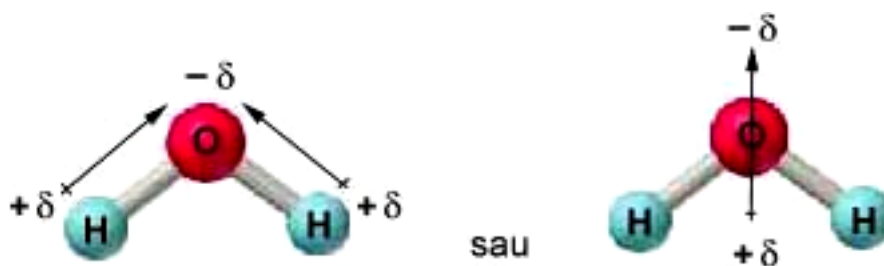


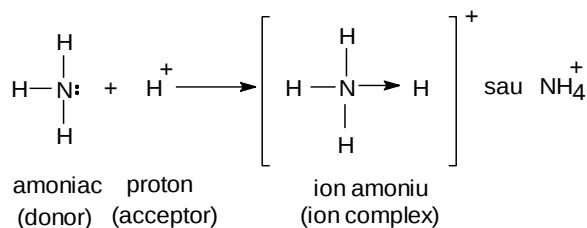
Figura III.3. Dipolul apei

c) Combinații covalent - coordinative (complexe)

Legătura coordinativă (semiionică sau semipolară) este un caz particular de covalență care se realizează între molecule (sau ioni) donoare și respectiv acceptoare de electroni, rezultând combinații coordinative sau complexe sau, după caz, ioni complecși.

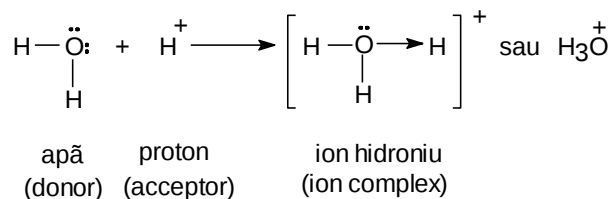
Moleculele (sau ionii) cu perechi de electroni neparticipanți pot lua parte la reacții chimice legând molecule (sau ioni) deficiente în electroni, dar cu orbitali de valență liberi.

Ex. 1: formarea ionului complex NH_4^+ (ion amoniu):

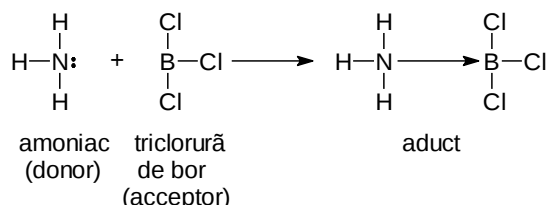


- sarcina pozitivă adusă de proton este distribuită uniform pe tot ionul format;
- cele patru legături N – H au lungimi egale.

Ex. 2: formarea ionului complex de H_3O^+ (ion hidroniu):



Ex. 3: formarea compusului $\text{BCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ (un aduct sau complex):



Legătura coordinativă este specifică combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale, dar și la numeroase alte substanțe sau ioni anorganici.

Combinațiile complexe sunt formate din:

- **atomul (sau ionul) central** numit și generator de complex, care prezintă un deficit de electroni, dar contribuie cu orbitali vacanți (se comportă ca acceptor sau acid Lewis);

Ex.: ioni ai metalelor tranziționale (Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} etc.).

- **liganzii** - sunt ioni/molecule care conțin perechi de electroni neparticipanți (se comportă ca donori sau baze Lewis). Ei înconjoară atomul central de care se leagă coordinativ. Numărul liganzilor din jurul atomului central se numește **număr de coordinație** (N.C.).

Ex.: pot fi liganzi: – molecule: NH_3 , H_2O , etilendiamina etc.

– ioni: Cl^- , OH^- , CN^- etc.

Exemple de combinații complexe:

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ - clorură de diaminoplatină (II); se folosește ca medicament (Platinol) în tratarea cancerului;
- $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ - dicianoaurat (I) de sodiu; se folosește în galvanotehnică, în acoperirile cu aur ale pieselor metalice;
- $\text{FeC}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4$ - este formula brută a hemului, componenta principală a hemoglobinei, unul dintre compușii cei mai importanți din punct de vedere biologic ai organismului animal.

Caracteristici ale legăturii covalente:

- este o legătură rigidă (atomii legați covalent ocupă poziții fixe);
- prezintă orientare spațială (atomii pot să aibă doar anumite orientări în spațiul tridimensional);
- este o legătură ce prezintă fenomenul de saturație (respectiv, un atom poate realiza doar un anumit număr de covalențe);
- este o legătură puternică (pentru desfacerea unei legături covalente este necesară o energie ridicată, de ordinul zecilor de kcal); energia unei legături covalente este mai mare decât energia unei legături ionice, iar distanțele interatomice sunt mai mici decât distanțele dintre ioni.

Proprietățile substanțelor moleculare:

Moleculele rezultate prin unirea covalentă a atomilor au o individualitate bine determinată, ce depinde de numărul și natura atomilor constituenți, cât și de natura legăturii.

Substanțele moleculare prezintă o serie de caracteristici, cum ar fi:

- substanțele covalente nepolare sunt solubile în solvenți nepolari (organici) și insolubile în solvenți polari (precum apa);
- substanțele covalente polare sunt solubile în solvenți polari și insolubile în solvenți nepolari;
- au puncte de topire și de fierbere mai joase decât substanțele ionice (în stare solidă sau lichidă, moleculele lor sunt unite prin forțe slabe de atracție care necesită o cantitate mai mică de energie pentru a fi rupte);
- în stare topită sau în soluție substanțele covalente nepolare nu conduc curentul electric (sunt **neelectroliti**), iar cele polare conduc curentul electric (sunt **electroliti**);
- sunt influențate de un câmp electric exterior; moleculele covalent polare prezintă polaritate, ceea ce determină încărcarea lor electrică; moleculele covalent nepolare devin polarizate (prin inducție).

1.3. Legătura metalică

Metalele (88 din cele 112 elemente descoperite până acum) prezintă în stare solidă o serie de proprietăți caracteristice prin care se deosebesc de toate celelalte substanțe:

- conductibilitatea electrică și termică foarte mari;
- opacitatea totală la trecerea luminii;
- luciu metalic (putere de reflexie a luminii ridicată);
- tendința de a forma amestecuri între ele (aliaje);
- densitate foarte mare ($1 - 22 \text{ g / cm}^3$);
- unele prezintă fenomenul fotoelectric și efectul termoelectric.

Aceste proprietăți nu se manifestă decât la metale în stare solidă sau lichidă. Ele dispar complet în stare de vapori. Acesta este indiciul existenței unor legături chimice strânse între atomii metalelor în stare solidă și lichidă, legături care dispar în starea gazoasă.

Corespunzător poziției lor în Sistemul Periodic și deci, a configurației lor electronice, metalele posedă un număr mic de electroni în stratul de valență. Din aceste motiv, atomii metalelor nu se pot lega între ei prin legături ionice, dar nici prin legături covalente.

O primă teorie (cea electronică) a legăturii metalice, numită și **teoria gazului electronic**, elaborată de *P. Drude* și *H.L. Lorenz* (1900), consideră că metalele constau din rețele cristaline de ioni metalici pozitivi. Printre acești ioni se deplasează dezordonat electronii de valență liberi, foarte mobili, a căror mișcare este descrisă de legile mecanicii clasice (Fig. III.4). Norul electronic se comportă ca un gaz perfect (monoatomic) denumit gaz electronic. Rezultatul interacțiunilor electrostatice dintre norul electronic și ionii pozitivi metalici din nodurile rețelei este tocmai **coeziunea rețelei metalice**.

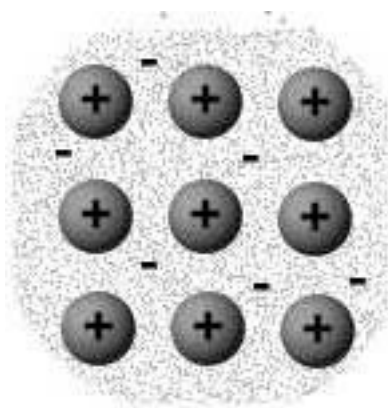


Figura III.4. Rețeaua metalică în conformitate cu teoria gazului electronic

Această teorie a explicat structura compactă a rețelelor metalice, conductibilitatea electrică și termică, duritatea, maleabilitatea metalelor, dar nu a putut explica alte proprietăți

și comportări ale metalelor (de ex., scăderea conductibilității electrice cu creșterea temperaturii etc.).

Ca o concluzie, teoria electronică a legăturii chimice, deși a adus o contribuție importantă în fundamentarea științifică a legăturii dintre atomi, prezintă și o serie de neajunsuri. Aceste deficiențe au fost rezolvate prin extinderea concepțiilor mecanic - cuantice de la atomi, la sisteme de atomi, adică la molecule.

2. Teoria mecanic - cuantică a legăturii chimice

Prin extinderea teoriei mecanic-cuantice de la atom la studiul moleculei s-a demonstrat matematic că legătura chimică este *unitară*, iar tipurile de legături (ionică, covalentă și metalică) introduse de teoria electronică sunt numai aparent diferite, ele fiind doar stări limită ale *unicului mod de interacțiune a atomilor, cel covalent*.

Stabilirea unei legături între atomi este posibilă datorită concentrării centrului de sarcină pozitivă din atomi într-un volum mic și a dispersării norului electronic într-un volum mare. Distribuția diferită a norilor electronici de valență conduce la diferitele tipuri de legături chimice:

- când prin punerea în comun de electroni rezultă o densitate maximă a norului de legătură între cele două nuclee, legătura se numește **covalentă** sau **homeopolară**;
- când norul electronic de valență se concentrează mai mult în jurul unuia dintre atomi, el devine ion negativ (anion) iar atomul deposedat de electron, ion pozitiv (cation); acești ioni se atrag electrostatic, iar legătura se numește **ionică** sau **heteropolară**;
- când norul de legătură este delocalizat pe un număr foarte mare de atomi dintr-o rețea metalică, legătura se numește **metalică**.

Teoria mecanic - cuantică a demonstrat că o legătură între doi atomi nu poate avea un caracter pur ionic sau pur covalent dar se poate aprecia că legătura este **preponderent ionică** sau **preponderent covalentă**.

Ex.: în CsF (fluorură de cesiu) legătura dintre Cs și F este 93 % ionică și 7 % este covalentă.

Astfel, în compușii covalenți, legătura poate deveni parțial ionică (este deci o covalență polară) pe măsură ce crește electronegativitatea unuia dintre atomi. În compușii ionici, legătura poate deveni parțial covalentă ca urmare a deformării reciproce a ionilor (polarizația ionilor).

De asemenea, trebuie subliniat faptul că între atomii gazelor rare (din grupa VIII A) cât și între molecule intervin interacțiuni de polarizare prin **forțe van der Waals** și **legături (punți) de hidrogen**. Ele nu sunt legături chimice propriu-zise deoarece deformarea norului

electronic nu implică modificarea configurației electronice a atomilor, dar sunt cauza stabilității și a unor proprietăți fizice (temperatură de fierbere, de topire etc.) ale compușilor moleculari respectivi.

Fiecare din tipurile limită ale legăturii chimice determină anumite caracteristici ale substanțelor respective:

- legătura covalentă din substanțele cu rețele atomice conduce la structuri rigide cu duritate mare, constante fizice și termice ridicate;
- legătura ionică conduce la substanțe cu rețele ionice, cu caracter salin și conductibilitate ionică în stare de soluție sau topitură;
- legătura metalică conduce la rețele cu conductibilități electrice și termice mari, și caracter metalic;
- legăturile intermoleculare reunesc particulele în rețele mai instabile, care se distrug ușor, cu un consum minim de energie.

2.1. Legătura covalentă și legătura ionică

Prima tratare teoretică a legăturii chimice, ca urmare a aplicării principiilor mecanicii cuantice la calculul funcției de undă a **orbitalului molecular** format prin cuplarea electronilor impari din atomi, a fost realizată de *W. Heitler* și *F. London* (1927) și dezvoltată ulterior de *L. Pauling*, *G. Slater*, *F. Hund*, *E. Hückel*, *R.A. Mülliken* ș.a.

Așa cum s-a arătat anterior, legătura covalentă rezultă prin cuplarea electronilor de valență proprii fiecărui atom, electroni localizați în orbitali atomici de același fel sau diferiți.

Natura legăturii covalente a fost explicată teoretic prin două metode moderne care conduc la rezultate asemănătoare:

a) **metoda legăturii de valență** (M.L.V.) – inițiată de *W. Heitler* și *F. London* (1927) și dezvoltată de *G. Slater* și *L. Pauling*.

Această metodă consideră că legătura covalentă se formează prin *suprapunerea* sau *întrepătrunderea parțială* a orbitalilor atomici (O.A.) periferici nedeformați și ocupați cu electroni *necuplați* pe o porțiune din spațiul *dintre* cele două nuclee, în scopul cuplării spinului electronilor respectivi. Deci, perechile de electroni comuni (de legătură) sunt localizate *între* nucleele atomilor implicați la legătură. Ceilalți electroni cuplați, din O.A. periferici, nu participă la formarea legăturilor, ei fiind perechi de electroni neparticipanți.

b) **metoda orbitalilor moleculari** (M.O.M.) – inițiată de *F. Hund* și *R.A. Mülliken* (1928) și dezvoltată de *E. Hückell* și *Lennard*.

Această metodă consideră că legătura covalentă se formează prin *deformarea* și *contopirea totală* a O.A. periferici ce conțin electroni *necuplați*, cu formarea de **orbitali**

moleculari de legătură (O.M.L.) ce aparțin tuturor nucleelor din moleculă. Astfel, electronii implicați în covalență se mișcă simultan în câmpul mai multor nuclee și nu este obligatorie cuplarea de spin a electronilor. Orbitalii interiori, ocupați complet cu electroni, nu participă la legături și rămân fie ca O.A., fie ca **orbitali moleculari de nelegătură** (O.M.N.).

Ambele metode au la bază combinarea liniară (însurarea algebrică) a funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici ψ_A și ψ_B (pentru atomii A și B izolați), pentru a obține funcția de undă moleculară ψ_{mol} (pentru molecula AB).

Contribuția funcțiilor de undă atomice la funcția de undă moleculară se exprimă prin coeficienții de distribuție (C_A și C_B) și poate fi egală (la atomi identici) sau diferită (la atomi diferiți). Astfel, pentru o moleculă diatomică:

$$\psi_{mol} = C_A \cdot \psi_A \pm C_B \cdot \psi_B \quad (III.2)$$

Ca și în cazul orbitalilor atomici, și pentru orbitalii moleculari are sens fizic doar pătratul funcției de undă (ψ_{mol}^2) care descrie densitatea norului electronic de legătură în molecula AB:

$$\psi_{mol}^2 = (C_A \cdot \psi_A \pm C_B \cdot \psi_B)^2 = C_A^2 \cdot \psi_A^2 \pm 2 \cdot C_A \cdot C_B \cdot \psi_A \cdot \psi_B + C_B^2 \cdot \psi_B^2 \quad (III.3)$$

Termenii $(C_A^2 \cdot \psi_A^2)$ și $(C_B^2 \cdot \psi_B^2)$ exprimă densitatea de probabilitate a norului electronic în jurul nucleului A și, respectiv B. Ei corespund *interacțiilor electrostatice* (indicând caracterul ionic al legăturii) și se numesc **integrale coulombiene de schimb**.

Termenul $(2 \cdot C_A \cdot C_B \cdot \psi_A \cdot \psi_B)$ corespunde *interacțiunii covalente* a orbitalilor atomici și se numește:

- conform M.L.V., **integrală de suprapunere**, ea fiind rezultatul suprapunerii orbitalilor atomici nedeformați, sau

- conform M.O.M., **integrală de contopire**, ea fiind rezultatul contopirii celor doi orbitali atomici. În urma acestei contopiri se formează doi orbitali moleculari, din care:

- unul este **orbital molecular de legătură** (O.M.L.), care este descris de funcția de undă de undă ψ_{mol} :

$$\psi_{mol} = C_A \cdot \psi_A + C_B \cdot \psi_B \quad (III.4)$$

Acest orbital are energia mai joasă decât a O.A. inițiali, deci conferă stabilitate moleculei, întărind legătura formată;

- altul este **orbital molecular de antilegătură** (O.M.A.L.), fiind descris de funcția de undă ψ_{mol}^* :

$$\psi_{mol}^* = C_A \cdot \psi_A - C_B \cdot \psi_B \quad (III.5)$$

Energia sa este mai ridicată comparativ cu energia O.A. inițiali și, deci, destabilizează molecula respectivă (Fig. III.5).

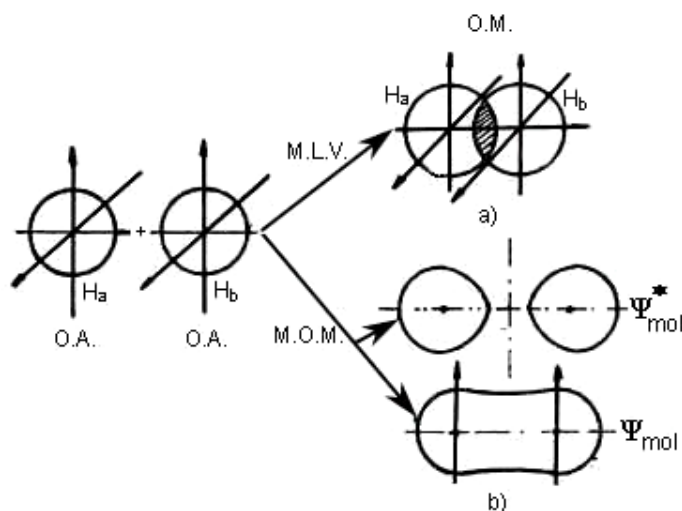


Figura III.5. Formarea moleculei AB (de ex., de H_2) din atomii A și B (de ex., doi atomi de H, notați cu H_a și H_b) prin:
a) întrepătrunderea sau suprapunerea O.A. (conform M.L.V.);
b) contopirea O.A. (conform M.O.M.).

2.1.1. Tipuri de orbitali moleculari și de legături covalente

Așa cum s-a arătat anterior, prin contopirea (întrepătrunderea) a n orbitali atomici ia naștere **un număr egal** de orbitali moleculari, respectiv n , din care jumătate sunt de legătură (Ψ_{mol}) și jumătate de antilegătură (Ψ_{mol}^*).

Tipurile de orbitali moleculari formați diferă prin natura și numărul orbitalilor atomici care se contopesc, precum și prin energia lor, distingându-se:

- **orbitali moleculari de tip σ** - se formează prin contopirea O.A. de tip s (sferici) sau p, d, f (contopire printr-un lob “cap la cap”); se notează cu simbolurile σ_{ss} , σ_{sp} , σ_{pp} , σ_{sd} , σ_{dd} (Fig. III.6).

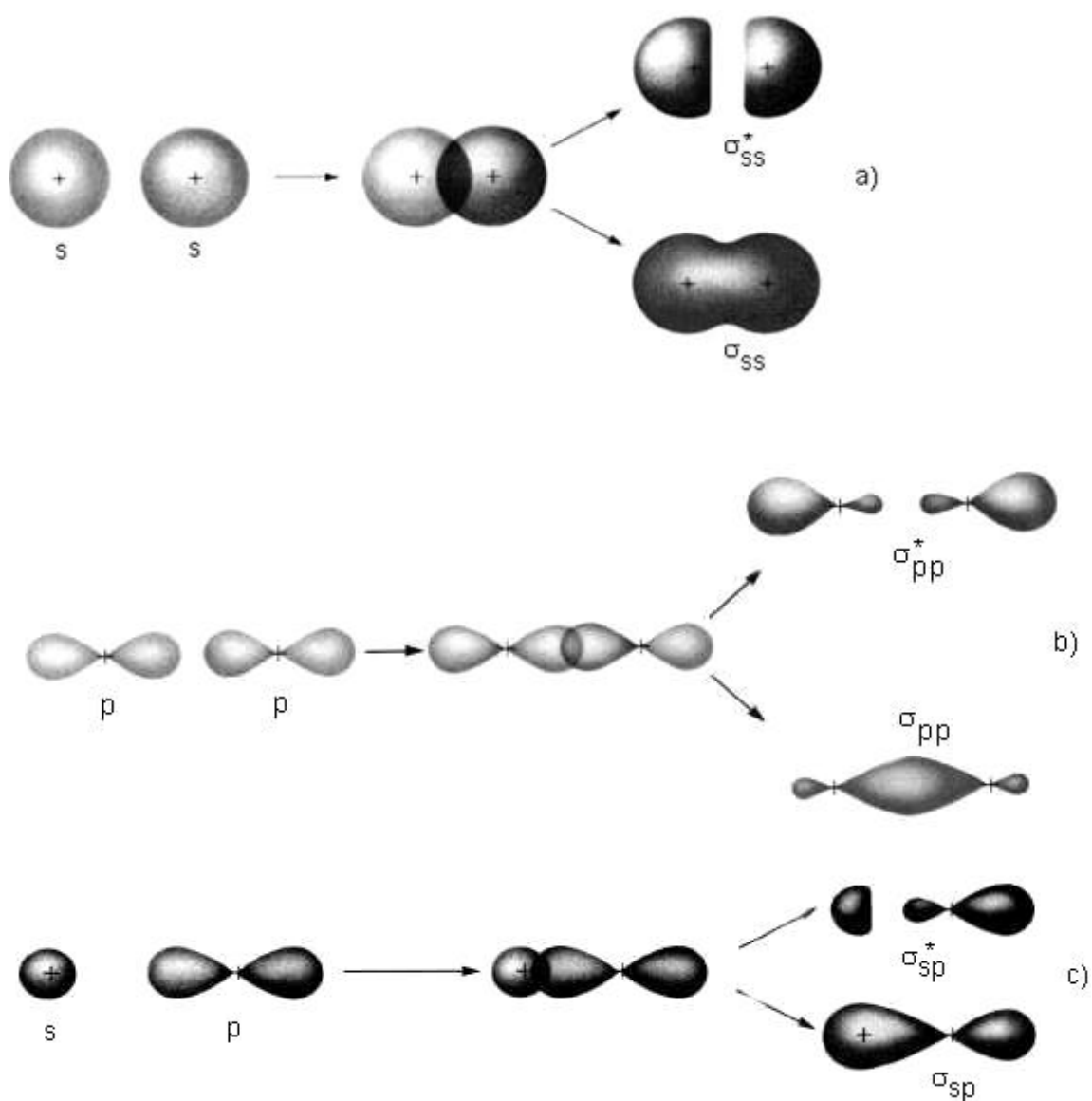


Figura III. 6. Reprezentarea grafică a combinării liniare a O.A. cu formarea O.M. de tip σ , respectiv:

- a) O.M. de tip σ_{ss} rezultat din doi O.A. de tip s;
- b) O.M. de tip σ_{pp} rezultat din doi O.A. de tip p;
- c) O.M. de tip σ_{sp} rezultat dintre un O.A. de tip s și un O.A. de tip p.

- **orbitali moleculari de tip π** - se formează prin contopirea O.A. de tip p, d, f (contopire prin doi lobi paraleli sau “parte peste parte”). Ei se notează cu simbolurile π_{pp} (Fig. III.7), π_{pd} , π_{dd} .

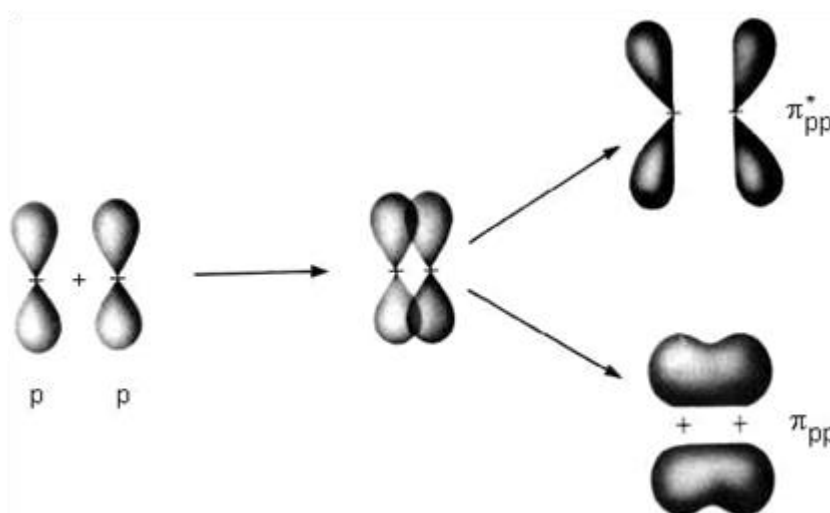


Figura III.7. Reprezentarea grafică a combinării liniare a doi O.A. de tip **p** cu formarea O.M. de tip π_{pp}

- **orbitali moleculari de tip δ** - ei se formează prin contopirea O.A. de tip d, f (prin câte patru lobi);
- **orbitali moleculari de tip φ** - se formează prin contopirea O.A. de tip f (prin opt lobi).

Orbitalii moleculari de legătură diferă prin energia lor. Pentru același nivel energetic, energia orbitalilor moleculari crește în ordinea:

$$\sigma < \pi < \delta < \varphi$$

În ceea ce privește natura și caracteristicile legăturilor care se formează prin contopirea O.A., putem concluziona că :

- orbitalii atomici de tip s formează doar legături σ ;
- orbitalii atomici de tip p formează legături σ și π ;
- orbitalii atomici de tip d formează legături σ , π și δ ;
- toate legăturile simple sunt de tip σ ;
- legătura dublă este formată dintr-o legătură σ și una π ;
- legătura triplă este formată dintr-o legătură σ și două legături π ;
- legăturile simplă, dublă și triplă diferă prin tăria lor (prin energia de legătură), în ordinea:

$$E_{(\text{leg. simplă})} < E_{(\text{leg. dublă})} < E_{(\text{leg. triplă})}$$

Ex.: $E_{C-C} = 83 \text{ kcal/mol} < E_{C=C} = 140 \text{ kcal/mol} < E_{C \equiv C} = 194 \text{ kcal/mol}$

- lungimea legăturii dintre doi atomi se scurtează cu cât energia ei este mai mare.

Ex.: $(C - C) = 1,54 \text{ \AA} > (C = C) = 1,33 \text{ \AA} > (C \equiv C) = 1,20 \text{ \AA}$

2.1.2. Diagramele de energie ale orbitalilor moleculari.

Formarea moleculelor

Ocuparea cu electroni a orbitalilor moleculari dintr-o moleculă oarecare se face în baza aceluiași principii ca și la ocuparea cu electroni a orbitalilor atomici:

a) orbitalii moleculari se ocupă cu electroni în ordinea crescătoare a energiei lor (conform diagramei de energie din Fig. III.8):

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

b) într-un orbital molecular pot exista maxim 2 electroni cu spinul opus;

c) orbitalii moleculari degenerați (de aceeași energie), cum sunt π_{2py} și π_{2pz} , respectiv π_{2py}^* și π_{2pz}^* , se ocupă mai întâi cu câte un electron fiecare și apoi cu cel de-al doilea electron cu spinul opus.

În plus:

- în cazul când orbitalii moleculari de legătură și cei de antilegătură de același tip sunt ocupați complet, cu același număr de electroni, aceștia își anulează efectele și devin orbitali moleculari de nelegătură, deci molecula nu se formează;

- **multipllicitatea** sau **ordinul de legătură** (O.L.) reprezintă numărul efectiv de legături realizate de atomi în moleculă. Se calculează cu relația:

$$OL = \frac{n - n^*}{2} \quad (III.6)$$

unde: n = numărul de electroni din O.M. de legătură;

n^* = numărul de electroni din O.M. de antilegătură.

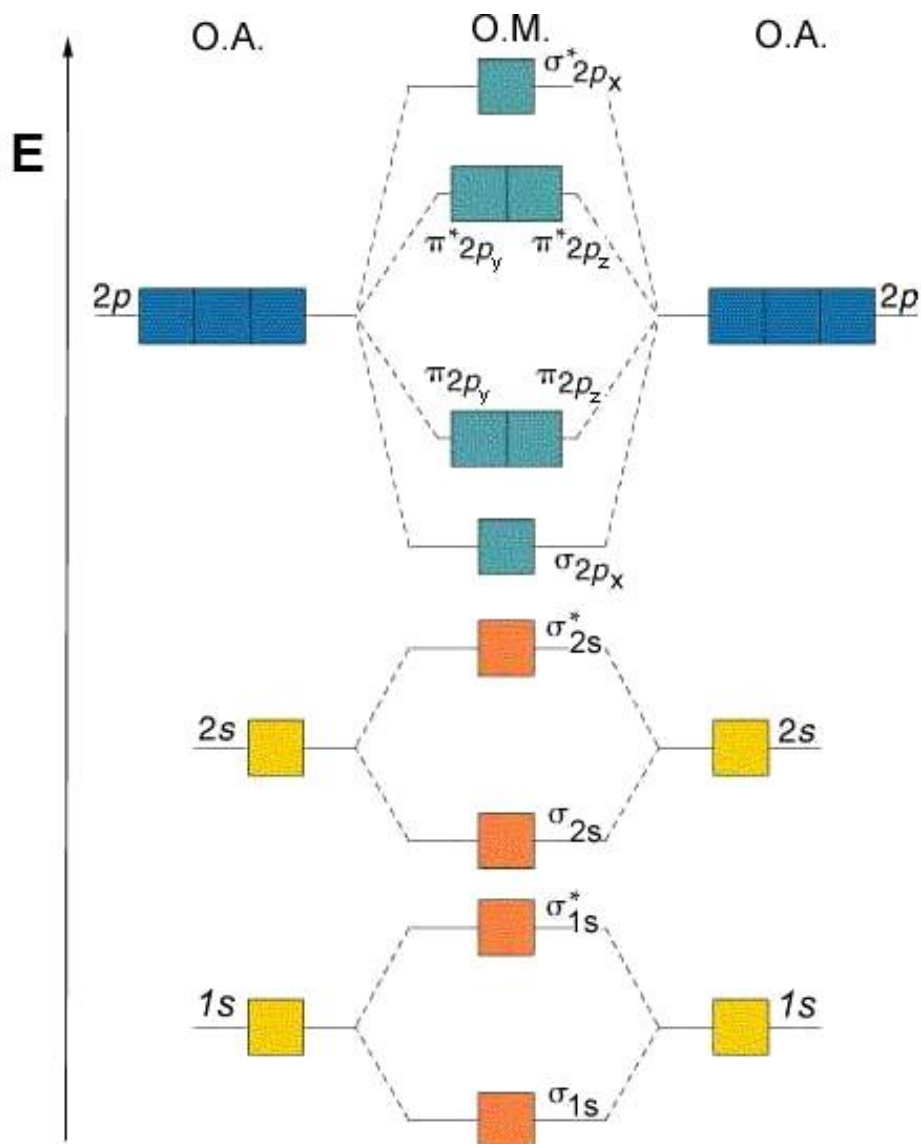


Figura III.8. Diagrama de energie a orbitalilor moleculari pentru o moleculă diatomică (AB)

În cele ce urmează se prezintă formarea legăturilor în cazul unor molecule cunoscute, folosind diagramele energetice.

Ex. 1: formarea moleculei de hidrogen, H_2 , din doi atomi de hidrogen (Fig. III.9).

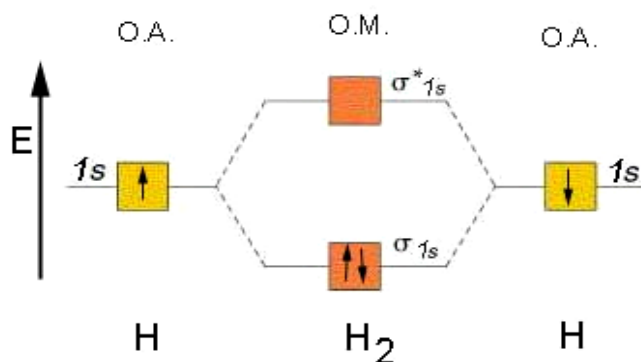


Figura III.9. Diagrama energetică a orbitalilor moleculari pentru molecula de H_2

Ordinul de legătură în cazul moleculei de H_2 este: $O.L. = (2 - 0) / 2 = 1$. Deci, în molecula de hidrogen (H_2) există o singură legătură covalentă.

Ex. 2: formarea moleculei de oxigen, O_2 , din doi atomi de oxigen (Fig. III.10).

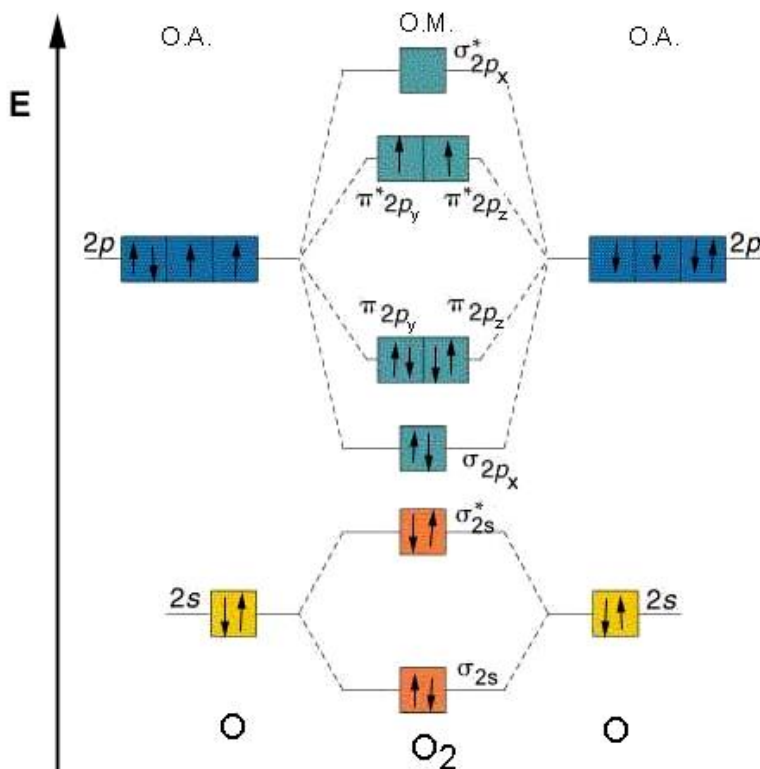


Figura III.10. Diagrama energetică a orbitalilor moleculari pentru molecula de O_2

Ordinul de legătură în cazul moleculei de O_2 este: $O.L. = (8 - 4) / 2 = 2$. Deci, în molecula de oxigen (O_2) există două legături covalente. Existența celor doi electroni necuplați din orbitalii de antilegătură (π^*_{2py} și π^*_{2pz}) explică proprietățile paramagnetice ale acestei molecule, ceea ce nu putea demonstra teoria electronică.

Ex. 3: Formarea moleculei de acid fluorhidric, HF, dintre un atom de hidrogen și un atom de fluor (Fig. III.11).

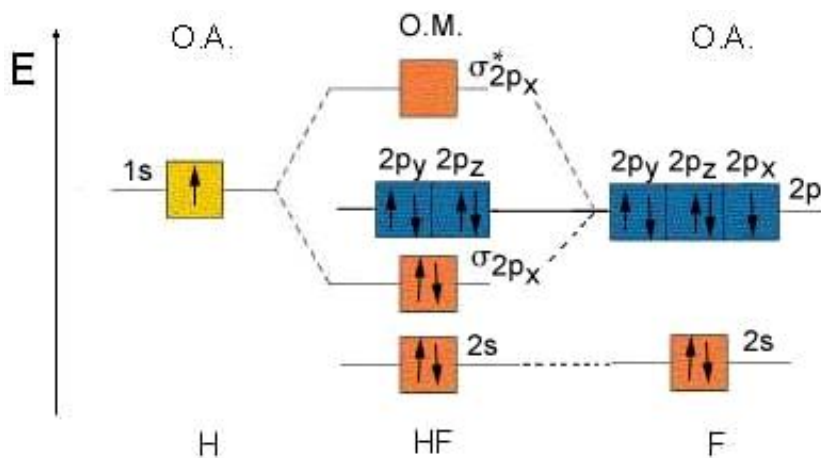


Figura III.11. Diagrama energetică a orbitalilor moleculari pentru molecula de HF

În acest caz, orbitalul 1s al hidrogenului se combină doar cu un singur orbital ($2p_x$) al atomului de fluor formând un orbital de legătură (σ_{2px}) și unul de antilegătură (σ^*_{2px}). Ceilalți patru orbitali atomici ai atomului de F (orbitalii 1s, 2s și cei doi orbitali $2p_y$ și $2p_z$) nu interacționează cu orbitalul 1s al atomului de H; energiile lor rămân neschimbate și sunt orbitali de nelegătură.

La legătura dintre atomii de H și F în molecula HF participă doar perechea de electroni din orbitalul molecular σ_{2px} . Ordinul de legătură este: $O.L. = (2 - 0) / 2 = 1$. Deci, între H și F există doar o singură legătură covalentă.

2.1.3. Hibridizarea orbitalilor atomici. Orbitali moleculari hibridi

Termenul de **hibridizare** a fost introdus de *L.C. Pauling* (1935) în scopul explicării faptului că unele elemente (de ex.: C, B, Be etc) realizează un număr mai mare de covalențe decât ar fi de așteptat, conform numărului de electroni necuplați din stratul de valență.

*Prin **hibridizare** se înțelege fenomenul prin care anumiți orbitali atomici ai aceluiași atom, de energii și forme diferite, se contopesc formându-se orbitali noi de aceeași energie și formă, numiți **orbitali hibridi** (O.H.).*

Orbitalii atomici pot participa la hibridizare dacă au energii apropiate și nu sunt prea depărtați spațial. Din n orbitali atomici se formează n orbitali hibridi, de formă bilobară (un lob mai mare și unul mai mic) și cu energii intermediare orbitalilor atomici din care provin.

Orbitalii hibridi se orientează în spațiu astfel ca repulsia dintre ei să fie minimă. Unghiurile dintre ei sunt determinate de tipul și numărul orbitalilor atomici din care provin.

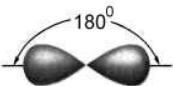
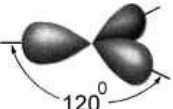
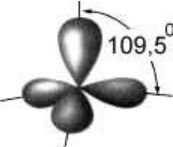
Orbitalii hibridi participă doar la legături simple de tip σ . Legăturile covalente realizate de orbitalii hibridi sunt mai puternice decât cele formate cu orbitali puri, datorită suprapunerii maxime a orbitalilor hibridi formați. Energia degajată la formarea covalențelor compensează energia necesară hibridizării (numită energie de promovare a electronilor din orbitalii atomici în cei hibridi); altfel, fenomenul de hibridizare nu ar avea loc.

Tipul de hibridizare ține de natura elementului chimic, existând următoarele situații:

- pentru elementele din perioada a doua (de ex.: Be, B, C, N) sunt posibile doar hibridizările de tipul sp , sp^2 și sp^3 ;
- începând cu perioada a 3-a sunt posibile și hibridizări de tipul sp^3d , sp^3d^2 etc.

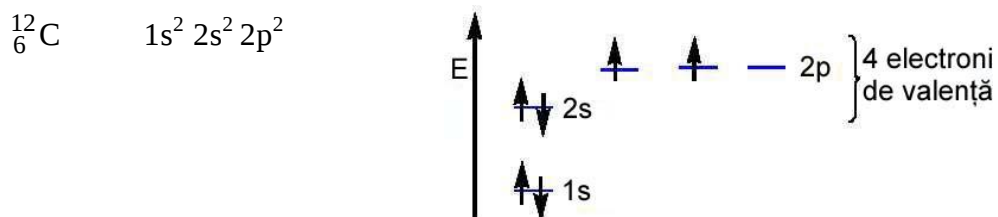
În Tabelul III.2, sunt incluse câteva caracteristici ale principalelor tipuri de orbitali hibridi (O.H.).

Tabelul III.2. Caracteristici ale unor orbitali hibridi (O.H.)

Tipul de hibridizare	Orbitali atomici (OA) implicați în hibridizare	Numărul și denumirea O.H. rezultați	Energiile pentru O.A. și O.H.	Orientările în spațiu ale O.H.	Exemple de compuși în care există O.H. respectivi
sp	1 OA de tip s + 1 OA de tip p	2 O.H. de tip sp	2OA E — p — — s — 4OA E — p — — sp — 2OH	 liniară Fig. III.12 a	C₂H₂ (acetilenă), BeF₂, CdBr₂, HgCl₂ etc.
sp²	1 OA de tip s + 2 OA de tip p	3 O.H. de tip sp²	1OA E — p — — s — 4OA E — p — — sp² — 3OH	 triunghiulară Fig. III.12 b	C₂H₄ (etenă), BF₃, GaIn₃ etc.
sp³	1 OA de tip s + 3 OA de tip p	4 O.H. de tip sp³	E — p — — s — 4OA E — sp³ — 4OH	 tetraedrică Fig. III.12 c	CH₄ (metan), C₂H₆ (etan), TiCl₄, CCl₄, SiF₄ etc.

Pentru a înțelege fenomenul de hibridizare, se prezintă în continuare formarea unor combinații organice ale carbonului, în care acesta realizează hibridizări de tip sp^3 , sp^2 și sp .

În cazul atomului de carbon aflat în stare fundamentală (liberă), configurația electronică este:



Având doi electroni necuplați în orbitalii de tip 2p, atomul de carbon ar trebui să formeze două covalențe. În realitate, combinațiile în care carbonul este dicovalent sunt instabile, comparativ cu cele în care el este **tetracovalent**.

Prin urmare, sub influența altor atomi (de ex., de hidrogen) cu care se combină, orbitalul 2s al atomului de carbon se contopește cu orbitalii 2p proprii, dând naștere la orbitali degenerați (de energie și geometrie identice) numiți **orbitali hibridi**. În funcție de numărul de orbitali 2p implicați în hibridizarea cu orbitalul 2s se disting cele trei tipuri de hibridizări ale carbonului: sp^3 , sp^2 și sp (Fig. III.13).

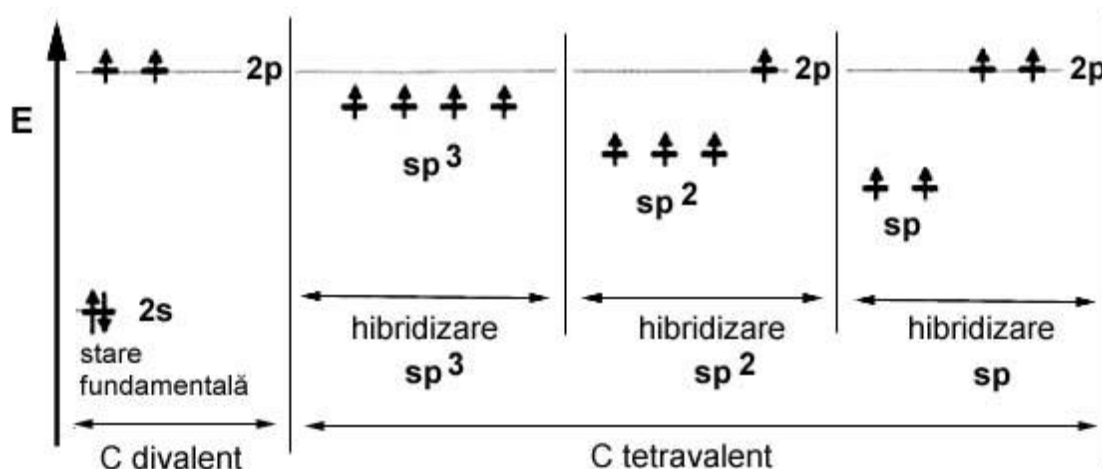


Figura III.13. Configurațiile electronice ale atomului de carbon în diferite stări de hibridizare

Deci, în combinațiile sale cu hidrogenul sau cu alte elemente, atomul de carbon poate hibridiza în mod diferit, aceste tipuri de hibridizare jucând un rol foarte important în moleculele organice saturate (bogate în hidrogen) sau nesaturate (sărace în hidrogen), adică în formarea legăturilor simple, duble și triple.

Legături simple (de tip σ):

În afara posibilității formării de legături σ prin contopirea orbitalilor atomici de tip s, p, d și f (vezi paragraful III.2.1.1.), este posibilă formarea acestor legături și prin contopirea orbitalilor hibridi sp^3 , sp^2 sau sp .

În cazul carbonului hibridizat sp^3 distingem următoarele situații:

- *legătura dintre un orbital sp^3 al carbonului și orbitalul s al hidrogenului este o legătură σ sau simplă.*

Ex.: molecula de metan, CH_4 . În metan există patru legături σ între atomul de carbon și cei patru atomi de hidrogen (Fig. III.14).

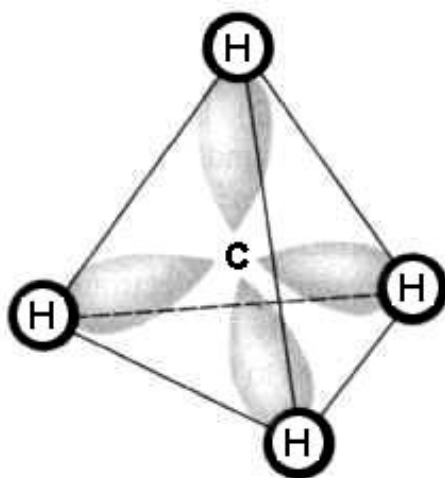


Figura III.14. Molecula de metan, CH_4

- *prin cuplarea a doi orbitali hibridi sp^3 de la doi atomi de carbon se formează tot o legătură σ normală (simplă).*

Ex.: molecula de etan, $H_3C - CH_3$. În etan există o legătură σ între cei doi atomi de carbon, dar și șase legături σ între atomii de carbon și cei șase atomi de hidrogen (Fig. III.15).

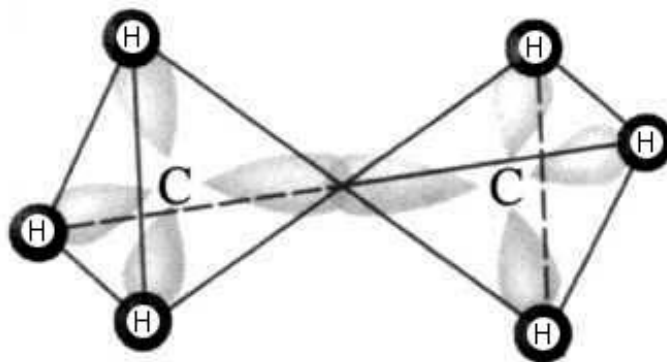


Figura III.15. Molecula de etan, $H_3C - CH_3$

Din cauza hibridizării sp^3 a carbonului, unghiurile dintre legăturile covalente din acești compuși sunt de $109^\circ 28'$.

Legăturile σ , prin simetria lor elipsoidală, permit rotația liberă a atomilor sau a grupelor de atomi pe care le unesc.

Legături duble (de tip $\sigma \pi$) și triple (de tip $\sigma \pi \pi$):

Legătura dublă este formată dintr-o legătură σ și o legătură π , iar legătura triplă dintr-o legătură σ și două legături π .

Legătura de tip π se poate realiza prin contopirea laterală a orbitalilor atomici paraleli de tip p sau d de la atomi nehibridizați sau hibridizați sp^2 sau sp . Carbonul poate realiza legături duble în cazul când este hibridizat sp^2 .

Ex.: molecula de etenă $H_2C = CH_2$. Molecula etenei este formată din doi atomi de carbon hibridizați sp^2 . Prin combinarea acestor orbitali hibridi de tip sp^2 între ei și respectiv cu orbitalul s de la fiecare din cei patru hidrogeni rezultă cinci legături σ : o legătură σ între cei doi atomi de carbon și patru legături σ între atomii de carbon și cei patru atomi de hidrogen. În plus, la fiecare atom de carbon există câte un orbital atomic $2p$ nehibridizat, ocupat fiecare de un electron (Fig. III.13). Acești doi orbitali de tip $2p$ paraleli se vor contopi lateral, formând legătura π (Fig. III.16). Prin urmare, între cei doi atomi de carbon există o legătură dublă (de tip $\sigma \pi$).

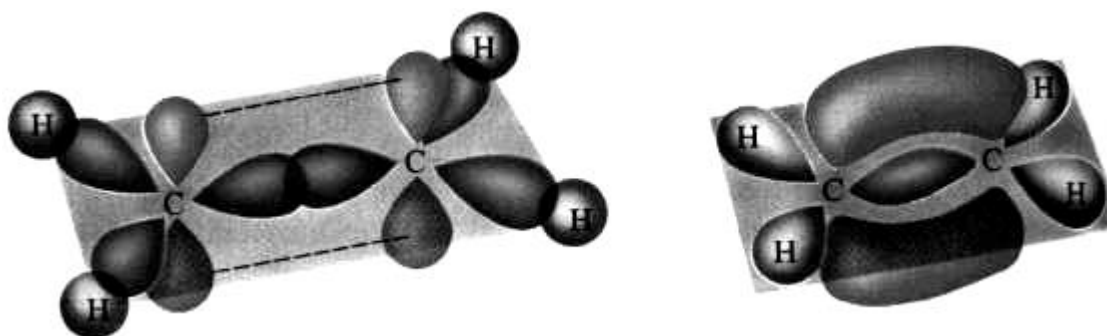


Figura III.16. Molecula de etenă, $H_2C = CH_2$

Din cauza hibridizării sp^2 a carbonului, unghiurile dintre legăturile covalente sunt de 120° . În cazul compușilor ce conțin legături π , rotația liberă în jurul legăturii duble (de ex.: $C = C$) este blocată.

Legături similare cu cea din legătura $C = C$ se găsesc și în alte legături duble ale elementelor din perioada a 2-a (de ex.: legăturile $C = O$, $C = N$, $N = N$, $N = O$).

Carbonul poate realiza **legături triple** în cazul când este hibridizat sp .

Ex.: molecula de acetilenă $HC \equiv CH$. Molecula acetilenei este formată din doi atomi de carbon hibridizați sp . Acești orbitali se combină între ei și respectiv cu orbitalul s de la fiecare dintre cei doi hidrogeni rezultând trei legături σ : o legătură σ între cei doi atomi de carbon și două legături σ între atomii de carbon și cei doi atomi de hidrogen. În plus, la fiecare atom de carbon există câte doi orbitali $2p$ nehibridizați (Fig. III.13), ocupați fiecare cu câte un electron. Acești orbitali “puri” paraleli se vor contopi lateral formând două legături π (Fig. III.17). Prin urmare, între cei doi atomi de carbon există o legătură triplă (de tip $\sigma\pi\pi$).

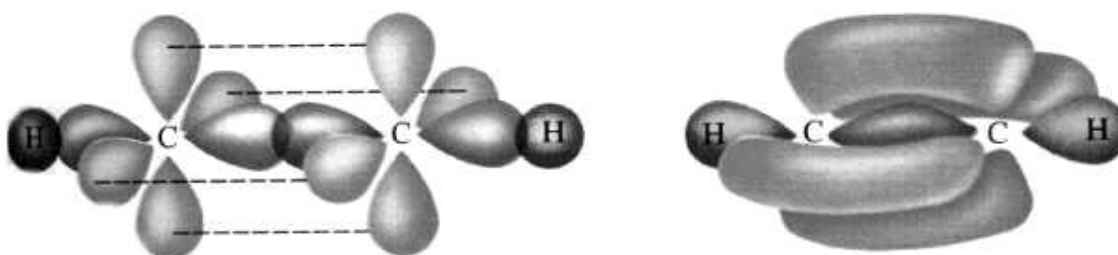


Figura III.17. Molecula de acetilenă, $HC \equiv CH$

Din cauza hibridizării sp a carbonului, unghiurile dintre legăturile covalente sunt de 180° , iar molecula este liniară.

Legături similare cu cea din legătura $C \equiv C$ întâlnim și în compuși ce conțin gruparea $-C \equiv N$ în CO , în CO_2 , N_2 etc.

2.2. Legătura metalică

Așa cum s-a menționat anterior (vezi paragraful III.1.3) metalele posedă un număr mic de electroni de valență în orbitalii periferici de tip s , p sau d , motiv pentru care nu pot forma covalențe normale sau legături ionice. În concepția actuală, prin interpretare mecanic - cuantică, se consideră că **legătura metalică este o legătură covalentă delocalizată**.

Astfel, **metoda legăturii de valență** (M.L.V.) (*L. Pauling*, 1938), consideră că legătura pe care o stabilește un atom metalic, dintr-o rețea, cu atomii vecini nu este localizată pe o singură direcție, ci că există structuri de rezonanță între mai multe poziții. Prin urmare, mișcarea electronilor de valență este limitată în funcție de direcțiile pe care se află nucleele atomice, deci covalența este delocalizată pe aceste direcții. Se disting următoarele situații:

- delocalizare pe 4 direcții în cazul metalelor cu rețele cubice centrate intern și
- delocalizare pe 6 direcții în rețelele hexagonale și cubice cu fețe centrate.

Metoda orbitalilor moleculari (M.O.M.) (*F. Bloch* - 1928, *A.H. Wilson*, *L. Brillouin* folosind statistica lui *E. Fermi*) pleacă de la ideea că distribuția electronilor în atomii fixați în rețelele metalice este diferită de cea din atomul metalic liber.

În atomii liberi, electronii sunt distribuiți într-un număr de nivele și subnivele conform principiilor lui Pauli și Hund.

În metalele compacte, organizate în rețele unde atomii sunt foarte apropiați, doar electronii interiori mai ocupă orbitali atomici distincți. Orbitalii atomici exteriori (de valență) se contopesc formând orbitali moleculari delocalizați, cu energii foarte apropiate, ce se grupează în **benzi de energie** care aparțin metalului întreg, extinzându-se peste toate nucleele. Din n orbitali atomici de valență rezultă n orbitali moleculari, din care jumătate sunt de legătură și jumătate de antilegătură (cu energie mai mare).

Bazându-se pe aceste considerente, M.O.M. interpretează legătura metalică ca fiind o legătură covalentă extinsă, policentrică și formată în câmpul tuturor nucleelor din cristalul metalic.

În locul unor nivele de energie discrete (adică orbitali atomici), apar în metal niște zone de energie lărgite numite **benzi de energie**. Din acest motiv această teorie se numește și **teoria benzilor**. Porțiunea inferioară a unei benzi de energie, *ocupată* cu electronii de valență de la cei n atomi metalici din rețea, se numește **bandă de valență** (BV). În stare fundamentală, la 0 K, fiecare nivel de energie din BV este ocupat, conform principiului de excludere a lui Pauli, cu doi electroni.

Porțiunea superioară a benzii de energie, *neocupată* cu electroni, se numește **bandă de conducție** (BC). La temperaturi superioare lui 0 K, o parte din electronii din BV trec în BC, asigurând astfel trecerea curentului electric prin metal.

Să considerăm ca exemplu un cristal de sodiu (Na) metalic compus din n atomi de Na. În stare liberă atomul de Na conține 11 electroni distribuiți în învelișul electronic astfel: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

În Na metalic, la fiecare atom de Na primii 10 electroni (electronii interiori) sunt dispuși în același mod ca și în atomul liber, formând în jurul fiecărui nucleu de Na un ecran. Nucleul atomic creează o groapă de potențial față de electronii interiori; ei sunt puternic legați de nucleu și deci nu vor participa la formarea legăturii metalice. Acești electroni împreună cu nucleul constituie așa-numitul “miez de atom” de Na, respectiv ionul Na^+ . În schimb, electronul de pe stratul 3s (electron de valență) are suficientă energie și nu este afectat de groapa de potențial; el este un electron delocalizat care participă la formarea legăturii metalice.

Diferența dintre atomii liberi de Na și atomii de Na legați metallic apare abia în ceea ce privește stratul de valență 3s. Orbitalii atomici 3s de la toți cei n atomi de Na din rețea se contopesc rezultând n nivele de energie (orbitali moleculari), foarte apropiate unele de altele și extinse pe întreg cristalul (Fig. III.18). Totalitatea acestor nivele de energie formează o bandă de energie (de tip 3s), adică o undă electronică comună, care determină coeziunea cristalului metallic.

La Na metallic, jumătate din cele n nivele de energie ale benzii de energie sunt ocupate cu electronii de valență (respectiv toată BV) care formează gazul electronic delocalizat, iar jumătate sunt libere (respectiv BC).

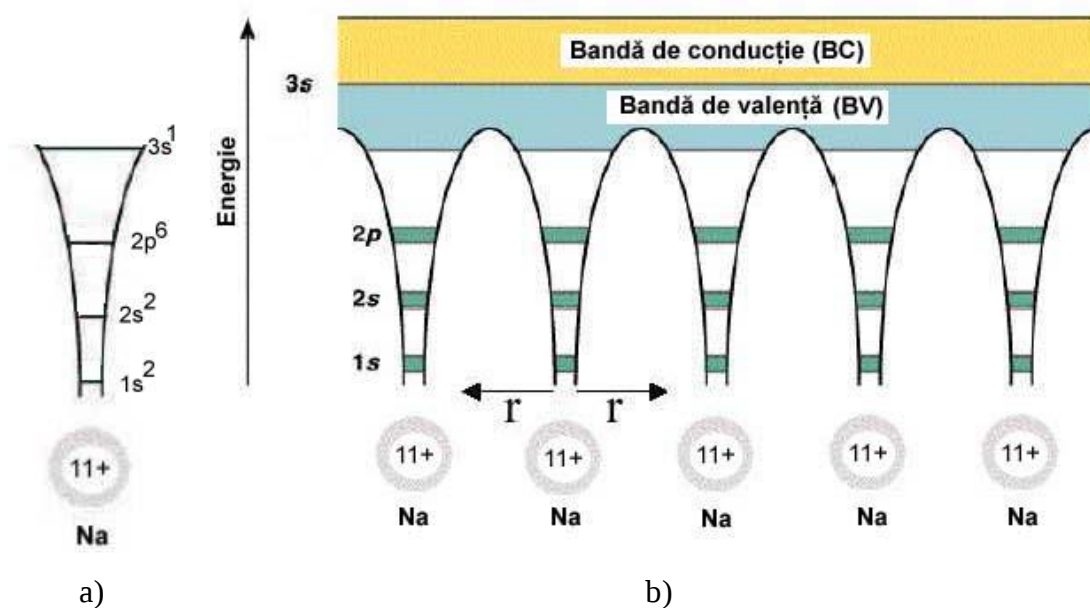


Figura III.18. Nivelele de energie într-un atom de Na izolat (a), respectiv în Na metallic (b)

În cazul metalelor tranziționale, benzile de valență de tip $(n - 1)d$ și ns , cu energii foarte apropiate, se întrepătrund. Cu cât benzile de valență ale unui metal sunt mai largi și cu cât ele se întrepătrund mai mult, cu atât legăturile realizate între atomii din rețeaua cristalină sunt mai puternice, metalul este mai dur, mai greu fuzibil și mai rezistent la acțiuni mecanice exterioare.

Trebuie precizat că modelul benzilor de energie a permis explicarea conductibilității electrice diferențiate a substanțelor (detalii în cap. VIII). Pe baza acestui model există trei categorii de substanțe:

- **conductori metalici** la care BV și BC sunt alăturate sau întrepătrunse (Fig. III.19 a);
- **semiconductori** la care banda interzisă este mai îngustă, de $10^{-2} - 3$ eV (de ex.: Si, Ge, Se, Sn etc.) (Fig. III.19 b);

- **izolatori (dielectrici)** la care BV și BC sunt distanțate printr-o bandă sau zonă interzisă (BI) foarte lată, de peste 5 eV (de ex.: NaCl, diamantul etc) (Fig. III.19 c).

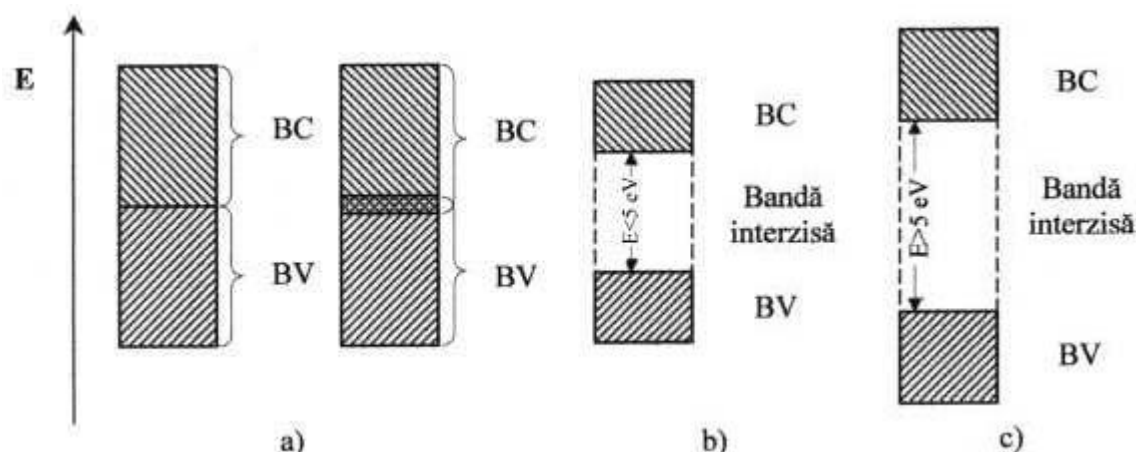


Figura III.19. Clasificarea substanțelor după conductibilitatea lor electrică, conform teoriei benzilor:

a) conductori metalici; b) semiconductori; c) izolatori.

Ca urmare a acestei structurări, la metale trecerea electronilor din BV în BC se produce direct, practic fără consum de energie, la semiconductori această trecere necesită energie, iar aceasta este cu atât mai mare cu cât lățimea zonei interzise este mai mare.

2.2.1. Proprietățile metalelor

a) Conductibilitatea electrică:

Conducerea curentului electric prin metale sau “curgerea” de electroni sub acțiunea unei diferențe de potențial exterioare se explică prin existența benzilor de energie din metal (adică benzile BV și BC).

Când BV este pe jumătate ocupată cu electroni, în cazul metalelor din grupele I A (metale alcaline) și I B (Cu, Ag, Au), conductibilitatea electrică este foarte ridicată. În plus, ea este mai pronunțată la metalele din grupa I B datorită faptului că volumul lor este mai mic și rețeaua mai compactă.

Când BV este complet ocupată cu electroni, în cazul metalelor din grupele II A și II B, conductibilitatea electrică este inferioară comparativ cu cea a metalelor din grupele I A și I B. În acest caz, conducerea curentului electric este asigurată de electroni care trec într-o BC superioară, neocupată.

Teoria benzilor explică foarte clar și faptul că la creșterea temperaturii conductibilitatea metalelor scade. Astfel, dacă la temperaturi scăzute, electronii populează nivelele energetice cele mai joase din banda de energie, o creștere cât de mică a temperaturii

va avea ca efect saltul electronilor din BV inferioare în BC. În acest caz, metalul va avea o conductibilitate electrică foarte ridicată. Când temperatura atinge o anumită valoare, toate nivelele din BC sunt ocupate cu câte un singur electron și conductibilitatea atinge valoarea maximă. Dacă se continuă creșterea temperaturii, aceasta va determina ca un număr de electroni din benzile inferioare să ajungă în BC și să se cupleze cu electronii deja existenți în această bandă. Aceasta duce la o micșorare a numărului purtătorilor liberi de sarcină electrică și implicit la o scădere a conductibilității electrice a metalului.

Conductibilitatea electrică a metalelor este micșorată de orice dezordine ce apare în rețea, în primul rând de orice impurități (atomi sau ioni de metale străine) incluse în rețeaua metalică. Însăși vibrația atomilor în jurul pozițiilor de echilibru din rețea constituie o imperfecțiune a rețelei reale, față de cea ideală. Aceste oscilații intense ale atomilor frânează circulația liberă a electronilor din BC. De aceea, conductibilitatea electrică a metalelor scade cu creșterea temperaturii, în timp ce conductibilitatea electroliților crește cu temperatura. În cazul electroliților, temperatura mărește energia cinetică a ionilor transportori ai curentului electric.

Conductibilități electrice maxime întâlnim la metale precum Ag, Cu și Au, iar minime la Mn, Bi, Pb și Hg.

b) Conductibilitatea termică mare a metalelor se explică de asemenea prin ușurința mișcării electronilor în BC, care crește la încălzirea metalului.

Conductibilitatea termică (exprimată în $\text{cal} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$) variază în același sens ca și conductibilitatea electrică.

Ex.: conductibilitatea termică la Ag este 1, la Cu este 0,93 iar la Au este 0,71.

Conductibilitățile electrică și termică ale metalelor prezintă importanță practică deosebită în constituirea aparatelor și instalațiilor care necesită încălzire și răcire rapidă (cazane cu aburi, schimbători de căldură, calorifere, radiatoare etc.).

c) Luciul și opacitatea metalelor se datorează electronilor mobili (“liberi”) din metal, care au o putere mare de a reflecta lumina.

Unele metale precum Pb, Cu, Au, reflectă selectiv anumite radiații și apar colorate în albastru (Pb), galben – roșcat (Cu), respectiv în galben (Au).

d) Proprietățile mecanice ale metalelor:

Metalele opun o anumită rezistență forțelor exterioare care acționează asupra lor și care pot produce întinderea, comprimarea, îndoirea, răsucirea și chiar ruperea metalului.

Deformările produse asupra metalelor de forțe exterioare pot fi **elastice** (dispar după îndepărtarea forței) și **plastice** sau **permanente** (rămân după îndepărtarea sarcinii exterioare).

Într-o deformare elastică rețeaua cristalină a metalului își recapătă forma inițială, după îndepărtarea acțiunii forței exterioare, deoarece se modifică doar distanța dintre atomii rețelei cristaline.

În cazul deformărilor plastice, se deplasează unele părți ale cristalului (au loc alunecări) în raport cu alte părți, care nu mai revin la poziția inițială după îndepărtarea forței exterioare.

Elasticitatea și **plasticitatea** metalelor sunt foarte importante în tehnică și în construcții. Ele cresc cu temperatura, din care cauză înainte de prelucrare metalele se supun unui proces de încălzire.

Metalele plastice sunt **ductile**, adică pot fi trase în fire subțiri cu ajutorul filierelor și **maleabile**, adică pot fi trase în foițe subțiri cu ajutorul laminoarelor.

Ex.: - Au, Ag, Pt, Ni, Ta sunt cele mai ductile metale;

- Au, Ag, Al, Pt, Cu, Ni, Ta sunt cele mai maleabile metale.

O altă proprietate mecanică a metalelor este **duritatea**. Ea este rezistența la zgâriere sau la pătrundere a unui corp în metal, exprimându-se în grade de duritate Mohs (1 – 10) sau în unități Brinell (în kg / mm^2).

Ex.: cele mai dure metale sunt Re (7,4), Os (7,0), Be (6,5), iar cele mai puțin dure Cs (0,2), Rb, Na și Li (0,6).

Tenacitatea, adică rezistența la rupere a unui fir metalic de o anumită secțiune, se exprimă în kg / mm^2 .

Ex.: cele mai tenace metale sunt W, Mo, Ta, Zr, Nb, Ti, Co, Ni, Pd, Fe, Cu, Ag, Au, Al, iar cele mai puțin tenace sunt Bi, Tl, Pb, In, Sn.

În general, deformările mecanice produse de o forță exterioară asupra metalelor nu modifică proprietățile lor specifice.

3. Legături fizice intermoleculare

În afară de legăturile chimice intramoleculare discutate anterior, mai există și legături intermoleculare, de natură fizică și mult mai slabe decât cele chimice. Polaritatea și polarizabilitatea moleculelor determină apariția acestor interacțiuni intermoleculare, care explică starea de agregare, coeziunea, stabilitatea și unele proprietăți ale compușilor moleculari.

Se disting două categorii de interacțiuni fizice între molecule, și anume: legături (forțe) van der Waals și legături (punți) de hidrogen.

3.1. Legături (forțe) van der Waals

*Legăturile van der Waals sunt **forțe de coeziune** de natură fizică (electrostatică) ce se manifestă între dipolii existenți în molecule sau care se formează prin polarizație mutuală între molecule.*

Sunt cele mai slabe interacțiuni dintre particulele substanțelor, caracterizându-se prin energii de legătură mici (4 – 8 kJ /mol), comparativ cu legătura covalentă sau ionică cu energii de legătură mari (zeci și sute de kJ /mol).

Ca și forțele electrostatice, ele se manifestă uniform în jurul moleculelor, nu sunt dirijate în spațiu, dar spre deosebire de acestea se resimt pe distanțe foarte mici.

Existența forțelor van der Waals explică starea de agregare a substanțelor, formarea rețelelor moleculare și unele proprietăți fizice ale acestora.

Forțele de coeziune van der Waals sunt de trei tipuri: de orientare, de dispersie și de inducție.

a) Forțele de orientare (interacțiuni Keesom) sunt de două tipuri: **interacțiuni dipol ÷ dipol** și **interacțiuni ion ÷ dipol**. Aceste interacțiuni sunt de natură electrostatică și se exercită între molecule polare care au moment de dipol permanent, sau între ioni și molecule polare (Fig. III.20).

În cazul interacțiunilor dipol ÷ dipol, în urma atracției electrostatice dintre poli de semn contrar ai moleculelor polare dispuse dezordonat în spațiu, are loc orientarea acestora formându-se asociații moleculare a căror stabilitate scade cu creșterea temperaturii.

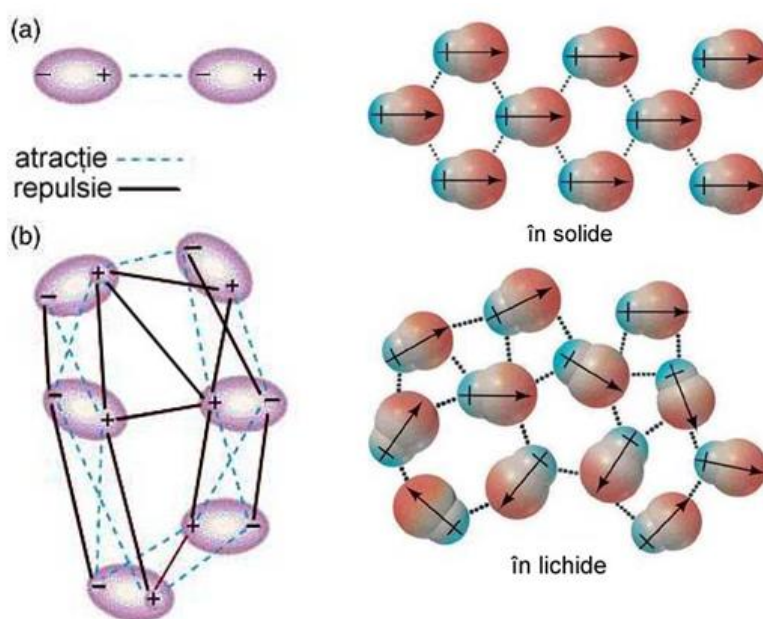


Figura III.20. Interacțiuni Keesom (dipol ÷ dipol)

Interacțiunile ion ÷ dipol (Fig. III.21) se manifestă în cazul amestecului dintre substanțe ionice și substanțe cu molecule polare. Sarcina unui ion poate cauza orientarea unui dipol către sarcina opusă deoarece aceasta reprezintă o stare de energie minimă.

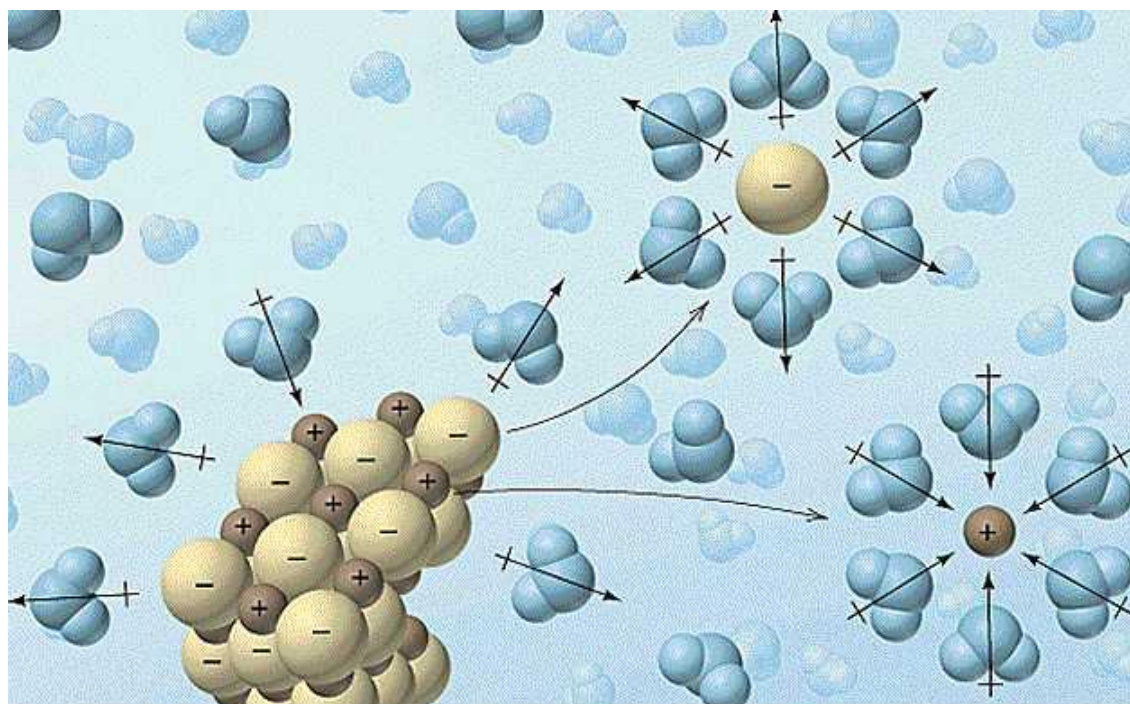


Figura III.21. Interacțiuni Keesom (ion ÷ dipol)

b) Forțe de dispersie sau de schimb cuantic (interacțiuni London sau interacțiuni dipol indus ÷ dipol indus) sunt forțe de atracție care se stabilesc între molecule nepolare sau între atomi cu configurații electronice stabile (gazele inerte, din grupa VIII A) (Fig. III.22).

Forțele de dispersie se datorează fluctuațiilor din învelișurile electronice ale atomilor, ce au ca efect apariția unor momente dipolare temporare (dipoli induși). Din interacțiunea acestor dipoli rezultă forțe de atracție, conducând la formarea de agregate. Prin urmare, interacțiunile London se manifestă între nucleele unei molecule nepolare și electronii altei molecule nepolare. În cazul gazelor inerte, în atomii lor un număr de orbite electronice se deplasează rapid față de nucleul atomului, acesta devenind un dipol temporar care variază foarte rapid.

Existența forțelor de dispersie explică, printre altele, de ce chiar și gazele rare (complet nepolare) pot fi lichefiate sau proprietatea lichidelor nepolare de a-și păstra volumul indiferent de forma vasului.

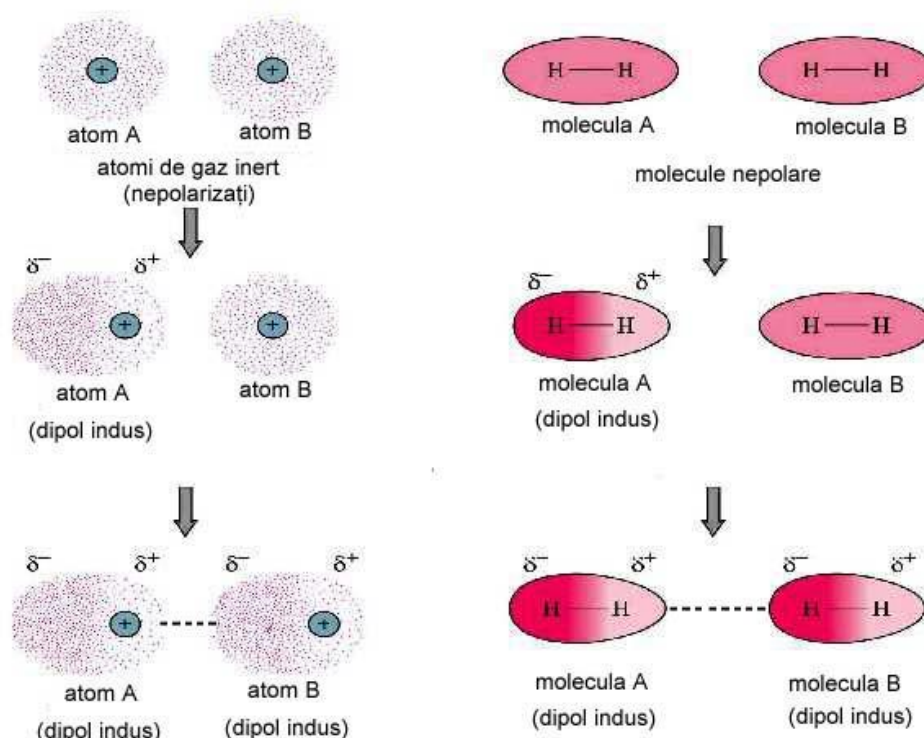


Figura III.22. Interacțiuni London (dipol indus ÷ dipol indus)

c) Forțele de inducție (interacțiuni Debye) sunt forțe de atracție **dipol ÷ dipol indus** sau **ion ÷ dipol indus** (Fig. III.23).

Interacțiunile dipol ÷ dipol indus se manifestă între molecule polare și molecule nepolare aflate în amestec. Centrul sarcinilor pozitive al moleculelor polare atrage electronii mobili ai moleculelor nepolare, ceea ce conduce la apariția unui dipol indus în molecula nepolară.

Interacțiunile ion ÷ dipol indus intervin în cazul amestecurilor dintre substanțe ionice și substanțe nepolare. Deși multe molecule (și toți atomii) sunt nepolare, ele sunt constituite din particule încărcate electric. Prin urmare, când o sarcină electrică este în apropierea lor, este indus temporar un dipol datorită polarizabilității norului electronilor care este deformat.

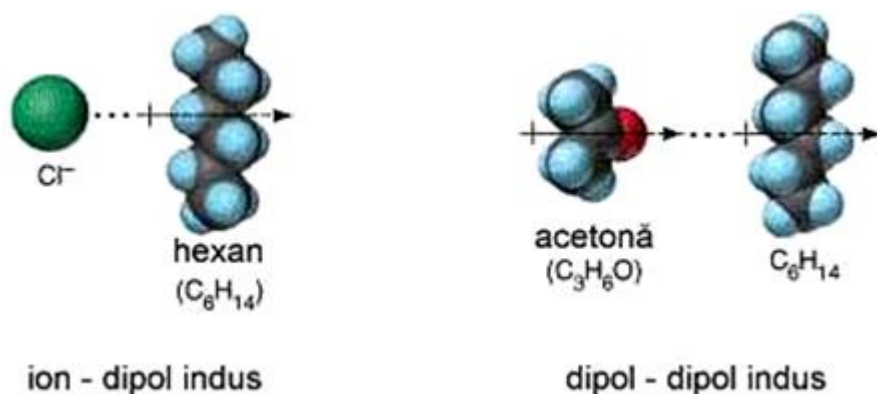


Figura III.23. Interacțiuni Debye

În general, forțele van der Waals acționează împreună, efectul lor fiind atracția dintre molecule și modificarea proprietăților substanțelor. Energia totală a forțelor van der Waals reprezintă o însumare a energiei celor trei tipuri de forțe:

$$E = E_{\text{London}} + E_{\text{Keesom}} + E_{\text{Debye}}$$

cu observația că această energie, E , are valori foarte mici, și prin urmare aceste interacțiuni se pot distruge ușor. În plus, forțele van der Waals se manifestă pe distanțe foarte mici. Cele trei componente ale forțelor de coeziune van der Waals se manifestă în diverse proporții în starea solidă sau lichidă a substanțelor, cât și în starea gazoasă în apropierea punctului de lichefiere.

S-a dovedit că cele trei tipuri de forțe van der Waals au contribuții diferite:

- între molecule puternic polare și greu deformabile predomină forțele de orientare (de ex.: în H_2O , HF , alcool metilic etc.);
- între moleculele cu polarizabilitate mare, deci deformabile, predomină forțele de dispersie (de ex.: în HI , HBr , HCl , NH_3 etc.);
- între moleculele nepolare se manifestă doar forțele de dispersie (de ex.: în gazele rare).

Trebuie menționat faptul că energia legăturii van der Waals determină toate proprietățile care depind de energia de coeziune: volatilitatea, solubilitatea, viscozitatea, tensiunea superficială, plasticitatea.

3.2. Legătura de hidrogen

Legătura de hidrogen sau legătura prin punți de hidrogen este un caz special de interacțiune dipol ÷ dipol care se manifestă între molecule ce conțin hidrogen legat de elemente puternic electronegative (F, O, N și mai rar Cl) posesoare de electroni neparticipanți.

Legătura covalentă $\text{H} - \text{X}$ din aceste combinații este puternic polarizată, astfel încât perechea de electroni ai legăturii este atrasă mai puternic de elementul electronegativ X. Prin urmare, hidrogenul polarizat pozitiv atrage electrostatic o pereche de electroni neparticipanți de la alt atom al altei molecule (**legături de hidrogen intermoleculare**, Fig.III.24), sau chiar de la un atom al aceleiași molecule (**legături de hidrogen intramoleculare**, Fig. III.25).

Prin urmare, moleculele polare care îndeplinesc condițiile menționate anterior, se atrag prin forțe slabe prin intermediul atomului de hidrogen, dând naștere la **asociații** moleculare (de ex.: $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{HF})_n$, $(\text{NH}_3)_n$, $(\text{CH}_3 - \text{OH})_n$ etc.) a căror stabilitate scade cu creșterea temperaturii.

Legătura de hidrogen este de natură electrostatică deoarece la formarea ei intervine fenomenul de polarizație moleculară; este un tip special de legătură cu unele trăsături ale

covalenței, cum ar fi: dirijarea în spațiu, distanțe intermoleculare și unghiuri constante și saturate (deoarece numărul lor este limitat).

De asemenea, legătura de hidrogen este mai lungă decât covalența și mai scurtă decât legătura stabilită prin forțe van der Waals.

Tăria legăturilor de hidrogen, respectiv energia de legătură este de ordinul 5 – 10 kcal / mol, cu mult inferioară energiei unei legături covalente (80 –100 kcal /mol) și superioară forțelor van der Waals (~ 1 kcal /mol).

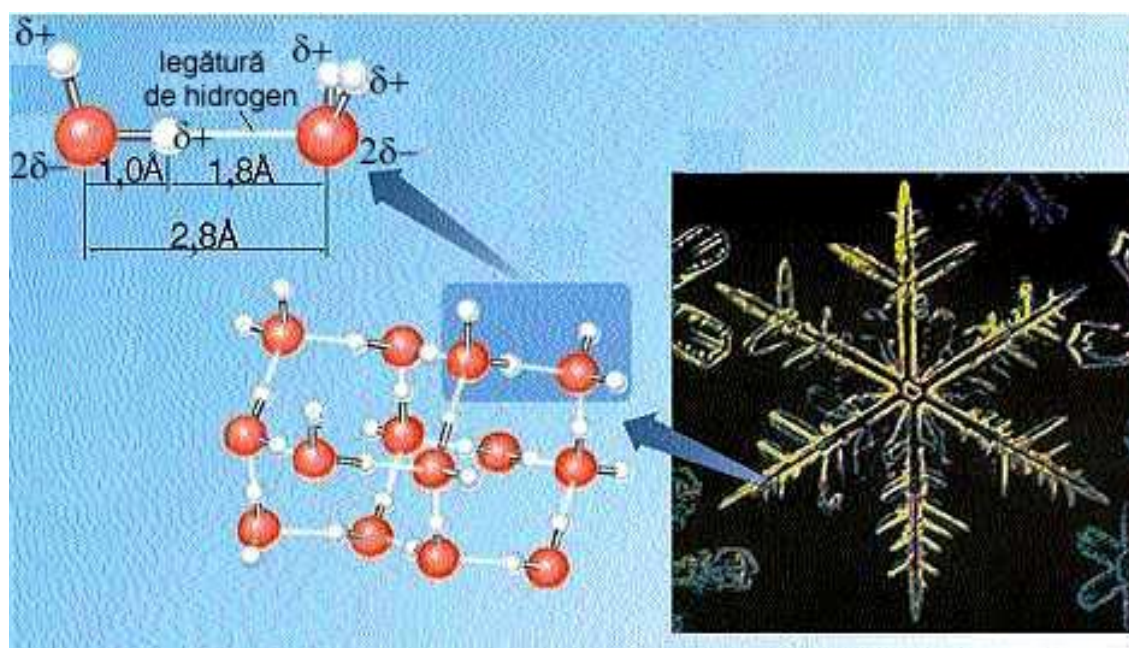
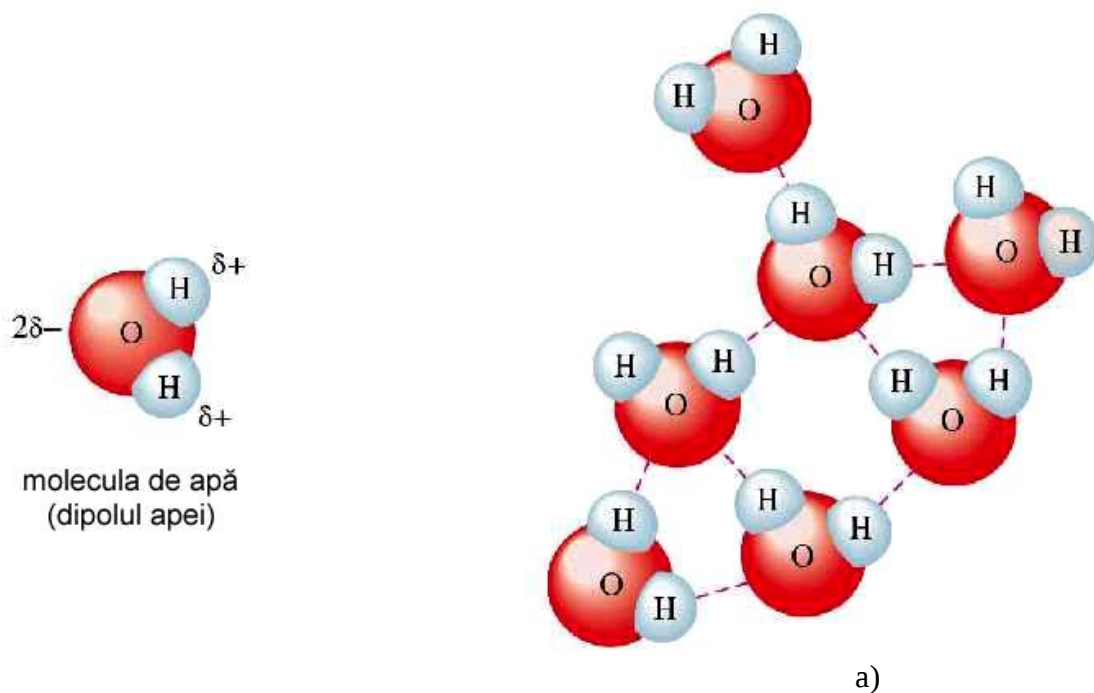


Figura III.24. Legături de hidrogen intermoleculare în H_2O lichidă (a) și în apa solidă (b)

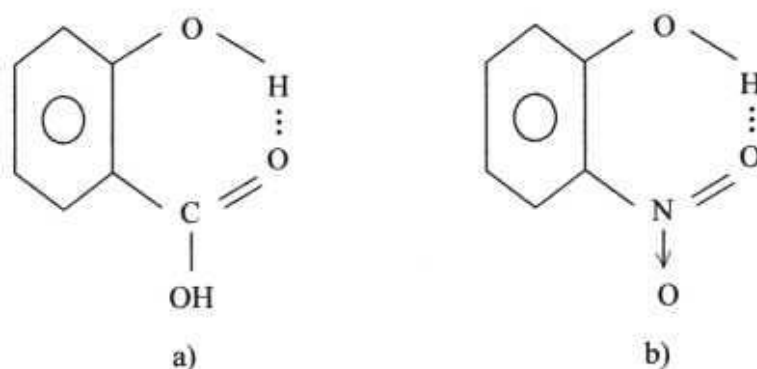


Figura III.25. Legături de hidrogen intramoleculare în:
a) acid salicilic; b) orto - nitrofenol

Existența legăturilor de hidrogen influențează unele proprietăți fizice ale substanțelor, care depind de tăria forțelor de coeziune dintre molecule (temperatura de fierbere, temperatura de topire, căldura de vaporizare, densitatea, constanta dielectrică, viscozitatea, tensiunea superficială etc.), dar nu modifică proprietățile chimice ale substanțelor respective. Substanțele în care există asociații moleculare prin punți de hidrogen prezintă valori ale acestor constante fizice mult mai ridicate comparativ cu cele în care nu există aceste legături, iar solubilitatea lor în apă este foarte mare.

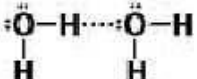
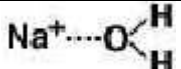
Concluzii:

Datorită construcției deficitare în electroni a straturilor de valență, atomii elementelor (cu excepția gazelor rare) nu pot exista sub formă de atomi izolați sau liberi decât în condiții extreme. De aceea, în mod obișnuit, ei se găsesc asociați în edificii formate din doi sau mai mulți atomi identici sau diferiți, legați între ei prin **legături chimice**. Se disting trei tipuri fundamentale de legături chimice: legătura ionică, legătura covalentă și legătura metalică; energiile lor sunt de ordinul sutelor sau miilor de kJ/mol.

Legăturile intermoleculare sunt forțe de atracție și de respingere ce se exercită între molecule sau atomi. Ele sunt mult mai slabe decât legăturile chimice, energiile lor fiind de ordinul unui kJ/mol.

Pentru comparație, în Tabelul III.3 se prezintă principalele tipuri de interacțiuni și valoarea energiei lor.

Tabelul III.3. Tipuri de interacțiuni și energiile lor

Interacțiunea	Figuri	Tipul de atracție	Energia (kJ/mol)	Exemple
1. Legături chimice:				
Ionică		cation ÷ anion	400 – 4000	NaCl
Covalentă		nuclee ÷ pereche de electroni	150 – 1100	H – H
Metalică		cationi ÷ electroni delocalizați	75 – 1000	Fe
2. Legături intermoleculare:				
Legături de hidrogen		dipol ÷ dipol	10 – 40	
- interacțiuni Keesom (forțe de orientare):				
Ion ÷ dipol		ion ÷ dipol	40 – 600	
Dipol ÷ dipol		dipol ÷ dipol	5 – 25	I – Cl ... I – Cl
- interacțiuni London (forțe de dispersie):				
Dipol indus ÷ dipol indus		dipol indus ÷ dipol indus	0,05 – 40	F – F ... F – F
- interacțiuni Debye (forțe de inducție):				
Ion ÷ dipol indus		ion ÷ dipol indus	3 – 15	Fe²⁺ ... O₂
Dipol ÷ dipol indus		dipol ÷ dipol indus	2 – 10	H – Cl ... Cl – Cl

Capitolul IV. STĂRILE DE AGREGARE ALE MATERIEI

În condiții energetice moderate, cum sunt cele normale (298 K și 1 atm), substanțele pot exista în trei stări de agregare: **solidă**, **lichidă** și **gazoasă**.

Prin modificarea temperaturii și presiunii, substanțele pot fi aduse în oricare din aceste stări, cât și în a patra stare, **plasma**, dacă nu suferă transformări chimice sub acțiunea factorilor menționați.

Fiecare stare de agregare se caracterizează prin mișcarea și interacțiunea particulelor constitutive (atomi, ioni, molecule), respectiv prin gradul de organizare al acestora în sisteme de particule macroscopice, funcție de energia lor cinetică și potențială.

Energia cinetică fiind implicată în agitația termică a particulelor are tendința de a dispersa substanțele, iar **energia potențială** implicată în forțele de coeziune (de atracție) dintre particule, are tendința de a condensa substanțele. Acțiunea celor două tendințe antagoniste este decisivă pentru starea de agregare a substanțelor deoarece *rezultanta lor conduce fie la ordonarea și atragerea particulelor, fie la dezordinea și îndepărtarea acestora*.

Pentru **starea de ordonare perfectă** a particulelor în spațiu corespunde starea de **cristal ideal**, iar pentru **starea de dezordine perfectă** corespunde starea de **gaz ideal**. Între aceste două stări limită există stările intermediare, reale, după cum predomină fie agitația termică (substanța este în stare gazoasă), fie coeziunea dintre particule (substanța trece în stări condensate: lichidă sau solidă).

Așa se face că la 0 K, când orice agitație termică încetează, toate substanțele trec în stare solidă; coeziunea fiind unica forță care acționează, particulele vor lua forma de condensare maximă a materiei, aranjându-se în rețele cristaline. Prin creșterea progresivă a temperaturii, forțele de coeziune slăbesc, iar agitația termică a particulelor crește continuu. Atingând **punctul de topire**, substanțele trec din stare solidă în stare lichidă. Dacă temperatura crește în continuare, până la **punctul de fierbere**, substanțele trec din starea lichidă în starea gazoasă.

La temperaturi foarte ridicate, de $10^3 - 10^4$ °C, legăturile chimice dintre atomi se rup și aceștia se regăsesc ca atomi individuali, iar la temperaturi și mai mari electronii părăsesc atomii, materia rezultată fiind formată din nuclee și electroni liberi, stare numită **plasmă**.

În **starea solidă** particulele se caracterizează prin energie potențială maximă și energie cinetică minimă, deci prin poziții fixe în care nu pot executa decât mișcări de vibrație, oscilând în jurul pozițiilor de echilibru. Prin urmare, particulele din solide au cel mai mic număr de grade de libertate³.

În **starea lichidă**, o parte din legăturile intermoleculare se rup, crește mobilitatea particulelor care pot efectua mișcări de translație și de rotație în anumite direcții, dobândind astfel noi grade de libertate.

În **starea gazoasă**, bogată în energie de mișcare, toate legăturile intermoleculare se rup, iar spațiul dintre molecule devine prea mare pentru a mai putea interacționa între ele, sau interacționează foarte slab. Practic, particulele sunt independente, au libertate de mișcare maximă și un număr maxim de grade de libertate corespunzător amplificării, în toate direcțiile și dezordonat, a mișcărilor de translație și de rotație.

Transformările de stare sunt perfect reversibile și se produc la o temperatură caracteristică numită **punct de transformare** (punct de topire, de solidificare, de lichefiere etc.) fără modificarea compoziției stoechiometrice a substanțelor. Pe toată durata unei transformări de stare temperatura se menține constantă. Energia necesară unei transformări de stare, raportată la 1 kg de substanță pură, se numește **căldură latentă de transformare** (de topire, de vaporizare etc.), iar raportată la un mol de substanță pură se definește drept **căldură latentă molară de transformare** (de topire, de vaporizare etc.).

1. Starea gazoasă

În condiții normale de temperatură și presiune, starea gazoasă este specifică gazelor monoatomice (gazele rare) și substanțelor poliatomice covalente cu masă moleculară mică (de ex.: H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , HCl , NH_3 , H_2S , unele hidrocarburi etc.).

La temperaturi ridicate se transformă în vapori majoritatea substanțelor, chiar și metalele.

Starea gazoasă este omogenă, ceea ce explică proprietățile generale comune, foarte puțin influențate de structura moleculelor, iar legile stabilite sunt valabile indiferent de natura chimică a gazului.

Mișcările de translație continue și dezordonate ale moleculelor, precum și forțele de coeziune (van de Waals) foarte slabe dintre acestea, determină o serie de proprietăți specifice stării gazoase, printre care: **difuziunea, expansibilitatea, compresibilitatea, transparența** etc.

³ Numărul gradelor de libertate, ℓ , definește numărul factorilor variabili: temperatura, presiunea, concentrația etc., necesari și suficienți pentru a caracteriza complet starea unui sistem omogen în echilibru.

Datorită expansibilității, gazele **nu au formă determinată și volum propriu**, dar pot ocupa tot spațiul disponibil luând forma acestuia. Expansibilitatea, conform teoriei cinetice, este efectul global statistic al ciocnirilor elastice dintre particule, care decurg după legi probabilistice. Cum numărul ciocnirilor este extrem de mare (10^9 s^{-1}) și după fiecare ciocnire particulele se resping schimbându-și impulsul și direcția, este evident că între particulele gazelor acționează practic doar forțe de repulsie datorită cărora gazele sunt expansibile.

Starea de gaz ideal este o stare limită a substanțelor gazoase, care poate fi definită pornind de la premisele simplificatoare ale teoriei molecular - cinetice. Ele consideră că moleculele de gaz sunt puncte materiale, cu volum neglijabil în raport cu volumul gazului și cu forțe de coeziune ÷ presiune internă neglijabile în raport cu presiunea gazului.

Pentru a descrie starea unui gaz ideal sunt suficienți trei parametri: volumul V , presiunea p și temperatura T , cu care s-au stabilit **ecuațiile de stare** prezentate în Tabelul IV.1.

Tabelul IV.1. Ecuațiile de stare ale gazului ideal

Legea	Parametrii de stare		Ecuația de stare	Procesul
	variabili	constanți		
Boyle - Mariotte	p, V	T	$p \cdot V = \text{const.}$ (IV.1)	izoterm
Gay - Lussac	V, T	p	$\frac{V}{T} = \text{const.}$ sau $V = V_0 (1 + \alpha \cdot t)$ (IV.2)	izobar
Charles	p, T	V	$\frac{p}{T} = \text{const.}$ sau $p = p_0 (1 + \beta \cdot t)$ (IV.3)	izocor
Mendeleev - Klaperyon	p, V, T	-	$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ (IV. 4) (ecuația de stare a gazelor ideale)	-

unde: t, T = temperatura gazului în $^{\circ}\text{C}$, respectiv grade K ;

V_0, p_0 = volumul, respectiv presiunea gazului, la 0°C ;

α, β = coeficient de dilatare termică izobară, respectiv izocoră;

$$\alpha = \beta = 1 / 273 \text{ grad}^{-1};$$

n = numărul de moli de gaz perfect din volumul V ;

R = constanta generală a gazelor = $8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 1,986 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} =$
 $= 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}.$

Nici un gaz nu poate să rămână ideal în toate condițiile, fiind valabilă și reciproca: orice gaz tinde spre idealitate când se află la presiuni joase și temperaturi înalte, superioare celei de fierbere.

Starea de gaz real este caracteristică gazelor aflate la presiuni mari și temperaturi joase, apropiate punctului de lichefiere⁴, stare specifică proceselor industriale.

Gazele reale prezintă abateri de la legile gazelor ideale, îndeosebi de la legea compresibilității izoterme, mai pronunțate în apropierea temperaturii de lichefiere când forțele de coeziune devin semnificative încât pot determina apariția stării condensate. Aceste abateri se caracterizează prin **factorul de compresibilitate** (factorul de neidealitate):

$$Z = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

Pentru gazele în starea ideală $Z = 1$, iar pentru gazele în starea reală $Z \neq 1$, distingându-se următoarele situații:

- la presiuni mici: $Z < 1$, deci gazele reale sunt mai compresibile decât o cere ecuația generală a gazelor (ecuația IV.4);

- la presiuni mari: $Z > 1$, deci gazele devin mai puțin compresibile decât gazul ideal.

Ecuația generală a gazelor ideale (ecuația IV.4) nu poate fi aplicată gazelor reale decât aducându-i anumite corecții, deoarece la presiuni mari și la temperaturi joase, când agitația termică scade și forțele de coeziune cresc, volumul gazului se micșorează încât nu se mai poate neglija volumul propriu, dar nici interacțiunile reciproce ale particulelor.

În acest sens s-au introdus două corecții (*J.D. van der Waals*, 1873):

- în domeniul presiunilor mici se aplică o **corecție de presiune**, datorită coeziunii moleculelor de gaz, coeziune care este reflectată de existența presiunii interne $p_i = a / V^2$ (unde **a** este o constantă dependentă de natura gazului și reprezintă atracțiile dintre moleculele de gaz). Presiunea internă este responsabilă de micșorarea volumului gazului și se adună la presiunea p a sistemului.

- în domeniul presiunilor înalte se aplică o **corecție de volum**, datorită volumului propriu al moleculelor, care este redat prin covolumul **b**. Rezultă că pentru mișcarea moleculelor de gaz nu va fi disponibil tot volumul sistemului, pus la dispoziție. Volumul disponibil va fi obținut scăzând din tot volumul sistemului (V) suma volumelor interzise, numit covolum (b).

Aceste două corecții care s-au găsit pentru domenii diferite ale presiunii trebuie să reflecte comportarea sistemului pe întregul domeniu de presiuni. Prin urmare, cele două corecții au fost

⁴ Condiția ca un gaz să poată fi lichefiat este aceea ca forțele repulsive (predominante în gaze) să devină egale cu forțele de atracție (predominante în lichide). Lichefierea unui gaz se realizează prin comprimări și răcirii succesive.

incluse într-o ecuație numită **ecuația de stare a gazelor reale** sau **ecuația van der Waals** pentru n moli de gaz ce ocupă volumul V :

$$\left(p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (\text{IV.5})$$

Din această ecuație se pot deduce condițiile în care un gaz real se apropie de comportarea unui gaz ideal: când temperatura crește, crește și agitația termică, iar volumul gazului se mărește. Prin urmare, interacțiunile reciproce dintre particule scad până când termenii a / V^2 și b devin neglijabili, iar ecuația generală se simplifică și descrie starea unui gaz ideal ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$).

2. Starea lichidă

Starea lichidă este o stare intermediară între starea gazoasă (fluidă) și cea solidă (condensată).

Ca stare condensată se aseamănă cu solidele. Ca și în acestea, sunt predominante mișcările vibratorii ale particulelor caracterizate printr-un număr destul de mic de grade de libertate. De asemenea, este identică și clasificarea după natura particulelor constitutive: lichide atomice, ionice, moleculare (polare și nepolare) și metalice.

Ca stare fluidă se aseamănă cu gazele, prin mișcările termice statistic dezordonate ale particulelor, care însă nu se ciocnesc între ele propriu-zis, ci alunecă unele față de altele (de unde rezultă și proprietatea de **viscozitate** a lichidelor), translația lor efectuându-se liniar (mișcare browniană) și nu în toate direcțiile ca în gaze.

Deplasarea prin alunecare determină atât existența **volumului propriu** al lichidelor, caracteristic stărilor condensate, cât și a **fenomenului de curgere** datorită căruia lichidele **nu au formă proprie**, ci iau forma vasului în care se află, ca și gazele.

Datele experimentale cumulate cu studiile roentgenografice (raze X) demonstrează că în lichide, întocmai ca în solide, se produc orientări și asocieri ale particulelor ce conduc la constituirea de unități structurale numite microroiuri. Acestea se formează și se desfac continuu, timpul de relaxare (de existență) al fiecărui roi de particule fiind de circa 10^{-9} s. În interiorul microroiului particulele se comportă aproape ca și în starea solidă; ocupă poziții reciproce relativ fixe, efectuează vibrații în jurul acestor poziții și prezintă anizotropia⁵ proprietăților. La desfacerea microroiului particulele se comportă ca și în starea gazoasă: efectuează mișcări de translație și rotație (mult mai lente) și prezintă izotropia proprietăților.

⁵ **Anizotropia** substanțelor indică faptul că unele proprietăți ale acestora variază cu direcția, ceea ce cu alte cuvinte înseamnă dezordine. **Izotropia** presupune că proprietățile sunt identice în toate direcțiile, deci ordine la distanță.

Deci, în lichide apare o structură ordonată numai la mică distanță datorită mobilității particulelor, care este mai mare decât în starea solidă și mult mai mică decât în starea gazoasă.

După tipul interacțiunilor dintre particule se disting:

- **lichide neasociate**, între ale căror particule se exercită forțe Van der Waals;
- **lichide asociate**, între ale căror particule se exercită legături de hidrogen.

2.1. Proprietăți generale ale lichidelor

Lichidele se caracterizează prin două tipuri de proprietăți:

- **proprietăți specifice**, determinate de natura particulelor,
- **proprietăți generale** (comune), determinate de forțele de interacțiune, indiferent de natura particulelor. Aceste proprietăți se exprimă prin mărimi fizice a căror valoare este rezultatul determinărilor experimentale. Din categoria proprietăților generale fac parte: presiunea internă, căldura de vaporizare (specifică și molară), tensiunea superficială, presiunea (tensiunea) de vapori, temperatura de fierbere, temperatura de solidificare, viscozitatea etc.

a) Presiunea internă, P_i (în N / m^2 sau atm):

Presiunea internă reprezintă totalitatea forțelor de atracție (coeziune) dintre moleculele unui lichid. Sfera de acțiune a acestor forțe intermoleculare este de ordinul 10^{-6} cm.

Pentru o moleculă aflată în interiorul lichidului (Fig. IV.1a) rezultanta forțelor de atracție este nulă deoarece se exercită egal pe toate direcțiile. Pentru o moleculă de la suprafața lichidului (Fig. IV.1b) rezultanta este diferită de zero și se exercită ca o forță ce atrage molecula spre interiorul lichidului.

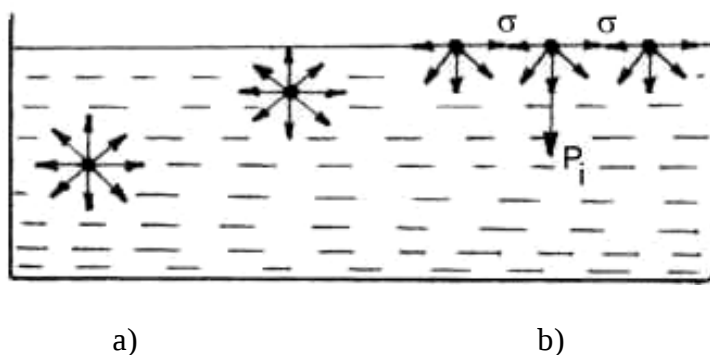


Figura IV.1. Forțele de coeziune din lichide

Forța cu care unitatea de suprafață a unui lichid este atrasă spre interiorul lichidului se numește **presiune internă**, P_i , (în N / m^2 sau atm).

La lichidele neasociate $P_i = 3.000 \div 6.000$ atm, în schimb la lichidele asociate P_i ajunge la 10^4 atm (de ex., pentru apă $P_i = 22.000$ atm). Presiunea internă a lichidelor explică incompresibilitatea lichidelor și tensiunea superficială a acestora.

b) Tensiunea superficială σ (în dyn / cm sau N / m):

Este forța tangențială care acționează pe unitatea de lungime a suprafeței lichidului (numită suprafață superficială), tinzând să o micșoreze.

Forțele de coeziune dintre moleculele de lichid sunt responsabile de apariția tensiunii superficiale. Ea se datorează atracției moleculelor de la suprafața lichidului spre interiorul lui (Fig. IV.1b) datorită forțelor necompensate de suprafață care acționează perpendicular determinând contracția suprafeței lichidului și forma sferică a picăturilor de lichid. Deci, suprafața lichidului acționează ca o membrană elastică asupra lichidului din interior.

Tensiunea superficială este caracteristică fiecărui lichid pur la o temperatură dată; ea scade cu creșterea temperaturii și devine zero la temperatura critică (ca și căldura de vaporizare molară, L_v). Are valori mari la lichidele cu T_f (temperatură de fierbere) ridicată (de ex., apa este lichidul cu cea mai mare tensiune superficială; la 20°C , $\sigma_{\text{apă}} = 72,7$ dyn / cm) și valori mici la lichidele cu T_f scăzută.

Tensiunea superficială la suprafața solid - lichid are importanță practică în procesul de umectare a solidelor de către lichide (în special apa). Suprafețele udate de lichid se numesc **liofile** (sau hidrofile, dacă lichidul este apa), iar cele care nu sunt udate **liofobe** (sau hidrofobe). De exemplu, apa udă sticla dar nu udă metalele.

Ca aplicații practice ale σ se pot enumera: flotația minereurilor, acțiunea degresantă (de spălare) a soluțiilor apoase de detergenți și săpunuri (apa pură având σ foarte ridicată nu ar putea realiza procesul de spălare; detergentul micșorează σ a apei și creează afinitatea dintre fazele S – L și L – L nemiscibile).

c) Căldura de vaporizare specifică ℓ_v și molară L_v (în J / kg sau J / mol):

Măsură a presiunii interne, deci și a forțelor de interacțiune dintre molecule, căldura de vaporizare reprezintă cantitatea de căldură absorbită în timpul vaporizării izoterme a unei substanțe lichide (sau solide) în echilibru cu vaporii săi.

Căldura de vaporizare a unui lichid depinde de temperatură, scăzând la creșterea acesteia, iar la punctul critic³ devine zero.

d) Presiunea (tensiunea) de vapori, p_{vap} (în N / m^2 , atm sau torr):

Trecerea particulelor dintr-un lichid în gazul de deasupra lichidului se face progresiv, de la temperaturi mai joase până la atingerea T_f (Fig. IV.2a).

Pentru ca o moleculă să se ridice la suprafața lichidului și apoi să treacă în stare de vapori, trebuie să aibă energia necesară ca să învingă forțele de atracție dintre moleculele lichidului, mai puternice în stare lichidă decât în stare de vapori.

În mișcarea lor dezordonată, moleculele pot pierde din energia lor și pot reveni din nou în lichid. Dacă procesul are loc într-un spațiu închis (Fig. IV.2b), atunci se stabilește un **echilibru dinamic** între cele două faze lichid – gaz (L – G). Aceasta presupune că numărul de molecule care trec din faza lichidă în faza gazoasă în unitatea de timp este egal cu cel care face trecerea inversă respectiv, viteza de evaporare a lichidului este egală cu viteza de condensare a vaporilor.

Moleculele care au părăsit lichidul (L) și au trecut în spațiul gazos (G) se comportă corespunzător stării gazoase ciocnindu-se între ele și de pereții vasului, exercitând o presiune numită **presiune de vapori** (Fig. IV.2b).

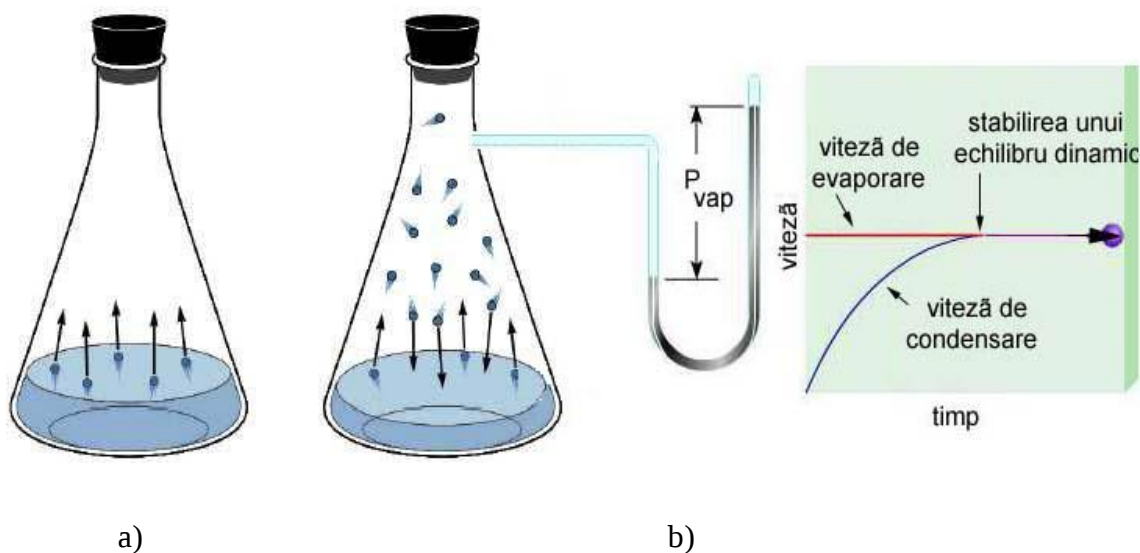


Figura IV.2. Vaporizarea lichidelor

³ Temperatura critică, T_c , este temperatura la care un gaz nu mai poate fi lichefiat, indiferent de presiunea aplicată. Peste T_c nu mai este posibil a se distinge un lichid de vaporii săi.

*Presiunea exercitată de vaporii de lichid în echilibru cu lichidul propriu-zis, la o temperatură dată, se numește **presiune de vaporii**, iar vaporii se numesc **saturați**. La presiuni mai mici vaporii sunt nesaturați și deci nu se pot condensa.*

Presiunea de vaporii este o mărime caracteristică fiecărui lichid (de ex., pentru apă la 0 °C, $p_{\text{vap}} = 4,68$ torr; la 100 °C, $p_{\text{vap}} = 760$ torr). Ea depinde de temperatură (crește cu creșterea temperaturii) și de presiunea externă, dar este independentă de volumul vasului.

Presiunea de vaporii este o proprietate a lichidelor folosită în explicarea fenomenelor ce se petrec la vaporizarea (fierberea) lichidelor pure și a soluțiilor, precum și în explicarea miscibilității lichidelor.

În mod similar se poate defini presiunea de vaporii la solidele care trec direct în fază gazoasă, proces numit **sublimare** (de ex.: iodul solid, naftalina sunt substanțe care sublimează).

e) Temperatura de fierbere, T_f (în °C sau K):

Se definește ca fiind temperatura la care presiunea de vaporii a unui lichid devine egală cu presiunea atmosferică (sau cu presiunea exercitată la suprafața lichidului). Este o mărime caracteristică fiecărui lichid (de ex., apa are $T_f = 100$ °C la $p = 760$ torr = 1 atm).

Valoarea T_f a unui lichid depinde de presiune (crește cu creșterea presiunii) și de tăria interacțiunilor dintre particulele lichidului (are valori ridicate la lichidele ionice, metalice etc.).

T_f este folosită în operația de distilare sub presiune redusă a lichidelor din amestecuri, în scopul obținerii de lichide pure.

f) Temperatura de solidificare, T_s (în °C sau K):

Este temperatura la care energia cinetică a particulelor de lichid devine mai mică decât energia de coeziune dintre ele, când acestea își pierd mobilitatea caracteristică stării lichide și rămân în poziții fixe caracteristice stării solide.

Solidificarea lichidelor este un proces izoterm – izobar.

Fenomenul invers solidificării se numește **topire** și este caracterizat prin temperatura de topire (T_t) și căldurile latente de topire specifică (ℓ_t) și molară (L_t).

g) Densitatea, ρ (în kg / m³) este masa unității de volum a unui lichid:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{IV.6})$$

La lichide densitatea este mai mare decât la gaze și mai mică decât la solide. Ea depinde de temperatură, scăzând cu creșterea temperaturii.

h) Viscositatea, η (în $\text{N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ sau cm^2 / s etc.):

Proprietatea fluidelor de a se opune tendinței de deplasare relativă a straturilor componente datorită forțelor de atracție intermoleculare, se numește **viscozitate** (sau frecare internă). Cu cât forțele de frecare sau de coeziune dintre particule sunt mai mari, cu atât fluiditatea lichidului este mai mică, iar viscozitatea mai mare.

În practică, pentru caracterizarea fluidelor se folosesc trei tipuri de viscozitate:

- **viscozitatea dinamică** (η) este rezistența opusă de lichid la deplasarea unui strat de lichid în raport cu altul (considerat în repaus) în procesul de curgere, sub acțiunea unei forțe exterioare:

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{dv}{dx} \quad (\text{IV.7})$$

unde: F = forța externă;

S = suprafața stratului de lichid;

dv / dx = gradientul de viteză perpendicular pe direcția de deplasare a stratului.

Se exprimă în $\text{N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ sau P (poise); $1P = 10^2 \text{ cP} = 10^{-1} \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$.

- **viscozitatea cinematică** (ν) este raportul dintre viscozitatea dinamică (η) și densitatea (ρ) lichidului:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{IV.8})$$

Se exprimă în m^2 / s sau în St (Stokes); $1 \text{ St} = 10^2 \text{ cSt} = 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s}$.

- **viscozitatea Engler** (η_E) este o viscozitate relativă convențională ce reprezintă raportul dintre timpul de scurgere (t_ℓ) a 200 ml de lichid la o anumită temperatură și timpul de scurgere ($t_{\text{apă}}$) a 200 ml apă distilată la 20°C în condițiile de utilizare a viscozimetruului Engler:

$$\eta_E = \frac{t_\ell}{t_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{IV.9})$$

Se exprimă în grade Engler ($^\circ \text{E}$).

Viscozitatea unui lichid scade cu creșterea temperaturii deoarece mișcările moleculelor de lichid se fac cu mai multă ușurință.

Viscozitatea este o proprietate importantă în procesele industriale, respectiv la curgerea lichidelor prin conducte, la ungerea (lubrifierea) pieselor solide cu lubrifianți, la agitarea lichidelor etc.

2.2. Topituri

Metalele, oxizii solizi și sărurile, caracterizate prin legături puternice între particulele constituente, trec în stare lichidă dacă sunt încălzite la temperaturi ridicate, rezultând **topiturile**. Ele sunt o categorie de lichide deosebite de lichidele moleculare.

În topiturile metalelor, oxizilor și sărurilor se menține (cu unele abateri) aranjarea particulelor din starea solidă, adică există grupuri de particule (roiuri, coloizi) în limitele cărora se păstrează o anumită ordine apropiată de structura cristalină.

Topirea cristalelor nu modifică tipul unităților structurale, ordinea și caracterul forțelor ce acționează între particule. Mișcarea termică de vibrație, specifică particulelor aflate în stare cristalină se intensifică la topire, dar nu-și schimbă caracterul.

Astfel, la temperatura la care au loc procesele metalurgice obișnuite, metalele își păstrează unele proprietăți caracteristice stării metalice (de ex., conduc curentul electric), iar zgurile își mențin caracterul ionic, asemeni celui din cristal.

3. Starea solidă

Starea solidă reprezintă starea cea mai condensată a materiei, datorită forțelor de coeziune puternice care leagă și apropie particulele atât de puternic între ele, încât pozițiile lor devin fixe și translațiile lor imposibile. Din această cauză, substanțele în stare solidă au **formă și volum propriu**, au densitate mai mare și presiune de vapori mai mică decât la celelalte stări de agregare.

Substanțele solide, funcție de gradul de ordonare al particulelor, se prezintă în două forme: **cristalină** și **amorfă**, a căror caracterizare se face după structură și proprietăți.

În **cristale**, particulele constitutive sunt atomi, ioni sau molecule, repartizate după cel mai înalt grad de ordonare în spațiu, ceea ce corespunde unor **figuri geometrice regulate**. Fiecare solid cristalin are deci o formă geometrică determinată care se reproduce ori de câte ori cristalizează substanța respectivă, fie din topitură, fie din soluții saturate, fie prin sublimare.

În **starea amorfă** (fără formă), substanțele solide sunt constituite din macroparticule (macroioni sau macromolecule) a căror distribuție presupune un grad maxim de dezordonare. Starea de dezordine totală, statistic identică cu cea din gaze, este o stare limită a solidelor amorfe, puțin probabilă, atribuită doar câtorva substanțe (sulfur plastic, fosforul roșu etc.). În schimb, starea de dezordine parțială relevă că distribuția particulelor în solidele amorfe nu este complet haotică, existând în structura lor reală și formațiuni cu un anumit grad de ordonare, ca și roiurile din lichide. Asemănarea cu starea lichidă

justifică denumirea de **stare sticloasă** sau **vitroasă**, precum și considerarea substanțelor amorfe ca **lichide subrăcite**, care se solidifică fără a avea timp să cristalizeze, adică particulele lor “îngheață” în poziții întâmplătoare. Solidele vitroase au o viscozitate foarte mare, comportându-se ca niște lichide care nu curg. Starea vitroasă, mai bogată în energie, este mai puțin stabilă decât cea cristalină încât, atunci când condițiile devin favorabile, sticlele pot trece în stare cristalină (nu și invers), fenomen numit **divitrificare**.

Cristalele au puncte de topire fixe, caracteristice pentru fiecare substanță, la care trec brusc din starea solidă în starea lichidă (sau invers). Substanțele amorfe nu au punct de topire bine definit, ci au un interval de temperaturi în care la început substanța se înmoaie, devine ca o pastă și apoi se topește.

Sub acțiunea solicitărilor mecanice, cristalele se sparg după suprafețe plane (plane de clivaj), în schimb la substanțele sticloase spărtura este netedă și concoidală (formă de scoică).

Proprietățile fizice și chimice care depind de structură variază astfel:

- la cristale (cu excepția celor cubice) variază neuniform cu direcția (deci vectorial), datorită structurii spațiale ordonate. Deci, cristalele sunt medii **anizotrope**.

- la substanțele amorfe variază uniform în toate direcțiile (deci scalar). Deci, substanțele amorfe și cristalele cubice sunt medii **izotrope**.

În general, starea amorfă (caracteristică pentru sticle, rășini, parafină, smoală, cauciucuri, mase plastice, ceruri, săpunuri, polifosfați etc.) este mai puțin răspândită decât starea cristalină, considerată starea normală de existență a materiei solide.

Între stările cristalină și amorfă există stări intermediare, numite **mezomorfe**, distingându-se:

- starea **nematică**, în care moleculele constitutive pot aluneca ușor unele față de altele și deci substanțele respective prezintă caracteristicile lichidelor (cristale lichide);

- starea **smetică**, corespunzătoare substanțelor cu molecule ce alunecă foarte greu, deci asemănătoare corpurilor solide.

3.1. Rețele cristaline

Structura internă a cristalelor are drept consecință forma geometrică exterioară a cristalelor. Pentru a reprezenta structura internă a substanțelor solide se recurge la modele mecanice, din care rezultă posibilitățile de împachetare ale particulelor într-un aranjament ce corespunde geometriei lor interne.

Astfel, aranjamentul spațial, după care se succed particulele constitutive în cristal, formează o **rețea cristalină**; punctele în care sunt dispuse particulele în rețea se numesc

noduri; planele în care se află nodurile se numesc **plane reticulare**; distanțele dintre diferite plane se numesc **constante reticulare** (notate a , b , c); paralelipipedul descris de numărul minim de noduri se numește **poliedru elementar** sau **celulă elementară**.

Celula elementară este cea mai mică parte dintr-o rețea cristalină care, prin repetare în spațiul tridimensional după cele trei axe, reproduce cristalul. Natura unui solid cristalin este determinată de mărimea, forma și numărul de celule elementare. Celula elementară este reprezentată printr-un paralelogram a cărui mărime și formă sunt definite prin mărimea laturilor a , b , c (după cele trei axe x , y , z) și prin mărimea unghiurilor α , β , γ formate între aceste laturi (parametrii rețelei) (Fig. IV.3.).

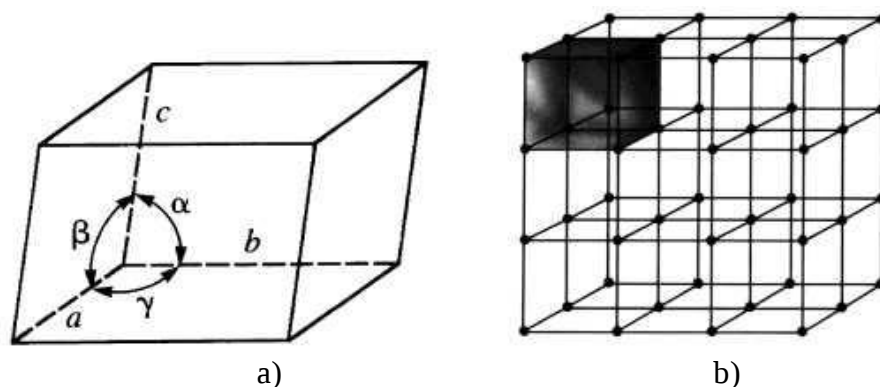


Figura IV.3. Celula elementară (a) și rețeaua cristalină (b)

Cristalele sunt deci forme poliedrice, mărginite de **fețe plane**, care se întretaie în **muchi** și care la rândul lor se întâlnesc în **colțuri**.

Repetarea regulată a fețelor, muchiilor și colțurilor poliedrului în spațiul tridimensional determină **simetria cristalului**. Gradul de simetrie, după care se deosebesc cristalele, depinde de numărul **elementelor de simetrie** (centru, axe și plane de simetrie). Combinând elementele de simetrie conform principiilor geometriei, rezultă 32 clase de simetrie, grupate în 7 sisteme cristalografice ce includ 14 tipuri de rețele cristaline (rețele Bravais) (Tabelul IV.2.).

Tabelul IV.2. Sisteme de cristalizare. Rețele Bravais

	Sistemul cristalografic	Modelul structural al celulei elementare		Axe și unghiuri	Exemple
1	Cubic	a) cubic simplu	Fig. IV.4a	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	O ₂ , P ₄ , Mn, NaCl, ...
		b) cubic centrat intern	Fig. IV.4b		Li, Na, K, Rb, Ba, Cr, Fe, ...
		c) cubic cu fețe centrate	Fig. IV.4c		Ne, Ar, Kr, Xe, Ca, Al, Ni, Cu, Pd, Ag, Au, ...
2	Tetragonal (pătratic)	a) tetragonal simplu	Fig. IV.4d	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	TiO ₂ , SnO ₂ , Sn, In, Cl ₂ , ...
		b) tetragonal centrat intern	Fig. IV.4e		
3	Rombic (ortorombic)	a) ortorombic simplu	Fig. IV.4f	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	S _α , Br ₂ , Ga, KNO ₃ , K ₂ SO ₄ , BaSO ₄ , HgCl ₂ , ...
		b) ortorombic centrat pe baze	Fig. IV.4g		
		c) ortorombic centrat intern	Fig. IV.4h		
		d) ortorombic centrat pe fețe	Fig. IV.4i		
4	Monoclinic (clinorombic)	a) monoclinic simplu	Fig. IV.4j	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^0$ $\beta \neq 90^0$	S _β , Po, PbCl ₂ , KClO ₃ , CaSO ₄ · 2H ₂ O (gips), ...
		b) monoclinic cu două fețe centrate	Fig. IV.4k		
5	Triclinic	triclinic simplu	Fig. IV.4l	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	CuSO ₄ · 5H ₂ O, K ₂ Cr ₂ O ₇ , ...
6	Romboedric (trigonal)	romboedric simplu	Fig. IV.4m	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	As, Sb, Bi, Hg, CaCO ₃ (cuart, calcit), MgCO ₃ , NaNO ₃ , ...
7	Hexagonal	hexagonal simplu (compact)	Fig. IV.4n	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 120^0$	Zn, Mg, He, Be, B, C, Se, Te, Cd, Cr, H ₂ , SiO ₂ , ...

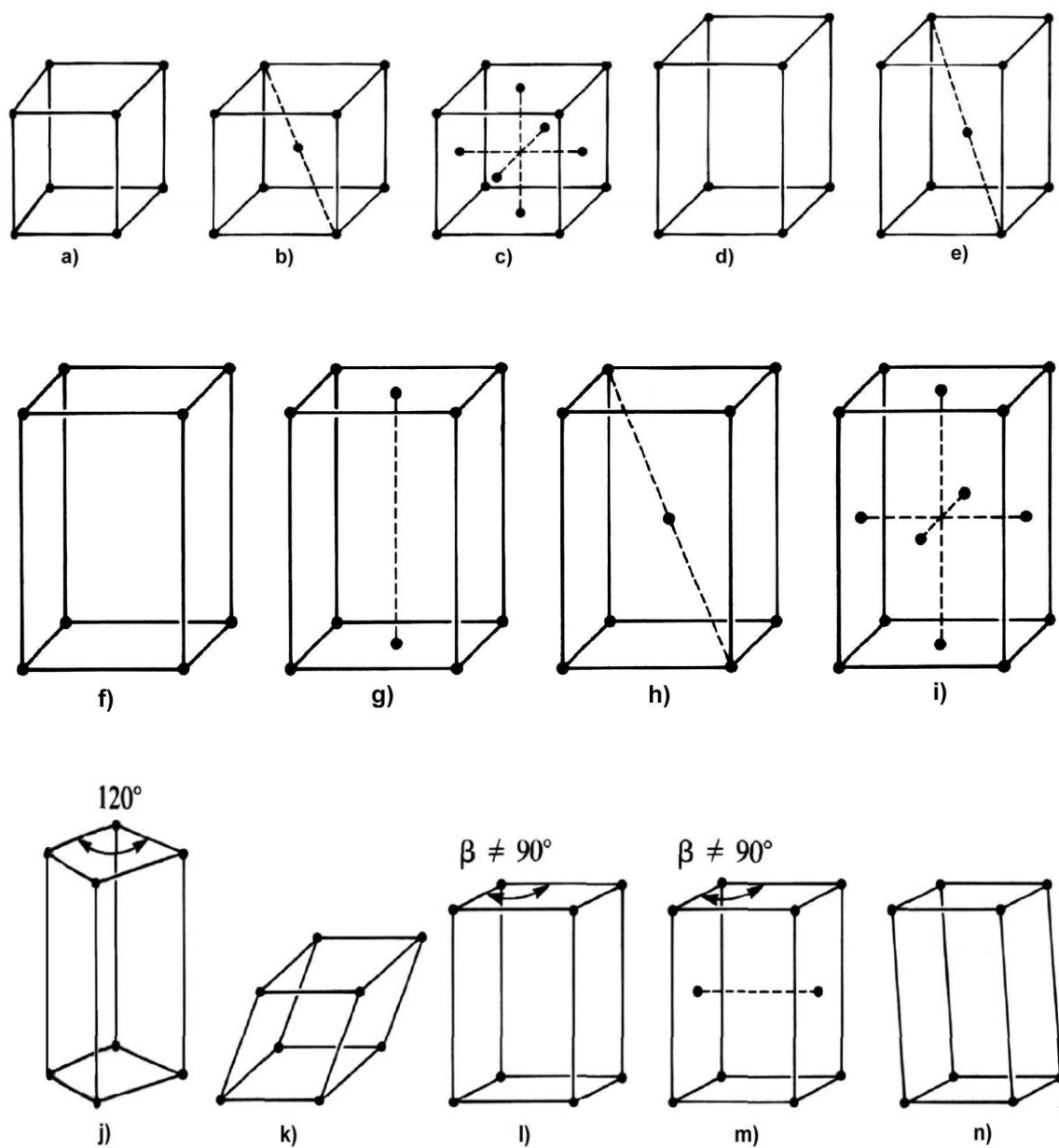


Figura IV.4. Celulele elementare ale celor 14 tipuri de rețele cristaline (rețele Bravais)

3.2. Tipuri de solide cristaline

Solidele cristaline se pot clasifica după natura particulelor care ocupă nodurile rețelei, respectiv după natura legăturii chimice dintre aceste particule.

Astfel, se disting:

- solide cristaline moleculare;
- solide cristaline nemoleculare cu:
 - cristale ionice;
 - cristale covalente (atomice);
 - cristale metalice.
- solide cristaline macromoleculare.

a) **Solidele cristaline moleculare** sunt constituite din **rețele moleculare** care au nodurile ocupate cu molecule covalente (care își păstrează individualitatea), unite prin forțe slabe van der Waals (solide moleculare nepolare) sau prin forțe dipol ÷ dipol (solide moleculare polare).

În rețelele moleculare distanțele intermoleculare sunt mari, forțele de coeziune sunt mici și de aceea aceste cristale prezintă puncte de topire joase, puncte de fierbere joase, duritate mică, conductibilitate electrică mică și se vaporizează ușor.

Ex.: gazele rare, I_2 , S_8 , CO_2 , H_2O , P alb, P negru, ureea etc.

b) **Solidele cristaline ionice** sunt constituite din **rețele ionice** ale căror noduri sunt ocupate de ioni (mono- sau poliatomici) de semn contrar, astfel încât per ansamblu cristallul este neutru din punct de vedere electric.

Coeziunea cristalelor ionice este asigurată de forțele interionice, preponderent electrostatice. Acestea nu sunt orientate, iar câmpul electrostatic este de simetrie sferică, astfel că ionii se atrag uniform din toate direcțiile, înconjurându-se cu un anumit număr de ioni de semn contrar, care reprezintă **numărul de coordinație** (N.C.).

În cazul rețelelor ionice, structurile și, respectiv, valorile N.C. depind de dimensiunile relative ale cationilor și anionilor (razele ionice, r_+ și r_-), respectiv de **raportul critic** r_+ / r_- . Dacă raportul critic este subunitar, condiția de stabilitate a rețelei ionice corespunde unor structuri cu o compactitate mai redusă și cu un N.C. mai mic (8, 6, 4, 3, 2). Pentru $r_+ / r_- = 1$ rezultă împachetările cele mai compacte (hexagonală și cubică cu fețe centrate) și N.C. maxim (12).

În rețelele ionice, între ioni se exercită forțe de atracție puternice, ceea ce conferă solidelor ionice proprietăți specifice: temperatură de topire destul de ridicată, fragilitate, tendință de clivaj, conductibilitate electrică mică.

Ex.: NaCl, KCl, AgCl, AgI, CaF₂, ZnS, MnO₂, TiO₂, SnO₂, SiO₂, Li₂O, Na₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, NH₄Br, NH₄Cl, NH₄CN etc.

c) **Solidele covalente (atomice)** constau din rețele atomice în ale căror noduri se găsesc atomi legați covalent, astfel încât întregul edificiu poate fi considerat ca o moleculă uriașă.

Legătura covalentă fiind orientată în spațiu, rezultă că N.C. și structura acestor rețele sunt consecințe ale orientărilor spațiale și nu ale tendinței de a umple spațiul disponibil (ca la rețelele ionice). De aceea, N.C. este mic, fiind cuprins între 2 și 4.

Tăria deosebită a legăturii covalente conferă rețelelor atomice proprietăți caracteristice: duritate excepțională (de ex., la diamant, carbura de siliciu), puncte de topire înalte, călduri latente de topire ridicate, insolubilitate în solvenți obișnuiți, reactivitate chimică scăzută, polarizabilitate redusă, conductibilitate electrică și termică foarte mici.

Ex.: diamantul și grafitul (forme alotropice ale carbonului), Si, Ge, Sn (cenușiu), SiC (carbura de siliciu), ZnSe, BeO, ZnO, GeS, CdS, GaS, AlSb etc.

d) **Solidele metalice** constau din rețele metalice care au nodurile ocupate cu ioni pozitivi metalici, înconjurați cu o atmosferă de electroni de valență ce îi leagă prin legături nedirijate în spațiu (legături metalice). Astfel, așezarea atomilor metalici respectă principiul structurilor cât mai compacte (cubică compactă, hexa-gonală compactă și cubică centrată intern).

Această structură imprimă metalelor și aliajelor metalice o serie de proprietăți specifice comune, de mare importanță practică: conductibilitate electrică și termică ridicată, luciu metalic, flexibilitate, ductilitate și maleabilitate, duritate.

e) **Solidele macromoleculare** conțin macroparticule (macromolecule sau macroioni) legați între ele prin atracții van der Waals sau legături de hidrogen.

Din această categorie fac parte masele plastice, fibrele sintetice și cauciucul sintetic. Aceste produse diferă prin gradul lor de cristalinitate, adică prin raportul dintre zonele cristaline și cele amorfe. Astfel, fibrele sintetice au o cristalinitate mai mare, iar masele plastice mai mică.

Unele substanțe solide cristaline prezintă o serie de proprietăți specifice, cum ar fi:

- **izomorfismul**; este proprietatea unor substanțe, cu compoziție chimică diferită, de a cristaliza în aceeași formă cristalină. Substanțele izomorfe cristalizează împreună din topituri sau din soluții suprasaturate formând **cristale mixte** (sau **soluții solide**).

Ex.: sunt izomorfe $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ și $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; CaCO_3 și MnCO_3 ; KMnO_4 , KClO_4 , KBF_4 și BaSO_4 ; alaunii, oxizii micști (spinelii, feritele) etc.

- **polimorfismul**; este proprietatea unor substanțe de a cristaliza în mai multe forme cristaline. Polimorfismul substanțelor elementare (simple) se numește **alotropie**.

Ex.: sunt polimorfe: aragonitul și calcitul (CaCO_3); diamantul și grafitul (carbon); blenda și würtzitul (ZnS); S_α rombic și S_β monoclinic (sulf); cuarțul, cristobalitul și tridimitul (SiO_2) etc.

Formele polimorfe se pot transforma unele în altele, iar fenomenul se numește **transformare polimorfă**. Aceste transformări pot fi reversibile sau ireversibile.

3.3. Defecte ale rețelelor cristaline

Structura cristalină ideală nu se poate realiza în corpurile solide la temperaturi $T \neq 0$ K; rețele reale prezintă abateri de la idealitate, numite **defecte de rețea**, care pot fi grupate în patru clase:

- defecte punctuale (sau zerodimensionale);
- defecte liniare (sau unidimensionale);
- defecte de suprafață (sau bidimensionale);
- defecte de volum (sau tridimensionale).

a) Defectele punctuale (defecte zerodimensionale) se datorează existenței unor noduri vacante (libere), prezenței unor particule în interstiții sau existenței în rețea a unor particule de impuritate.

Defectele care prezintă deosebită importanță pentru proprietățile materialelor sunt:

- **defecte de tip Schottky**: ele se formează prin trecerea unei particule dintr-un nod (care devine vacant și care constituie **defectul**) pe suprafața cristalului sau în exteriorul său (Fig. IV.5a);
- **defecte de tip Frenkel**: apar prin difuziunea unei particule dintr-un nod (care devine vacant) într-un interstițiu al rețelei cristaline (Fig. IV.5b). Deci, defectul Frenkel este un defect dublu: nod vacant și interstițiu ocupat.

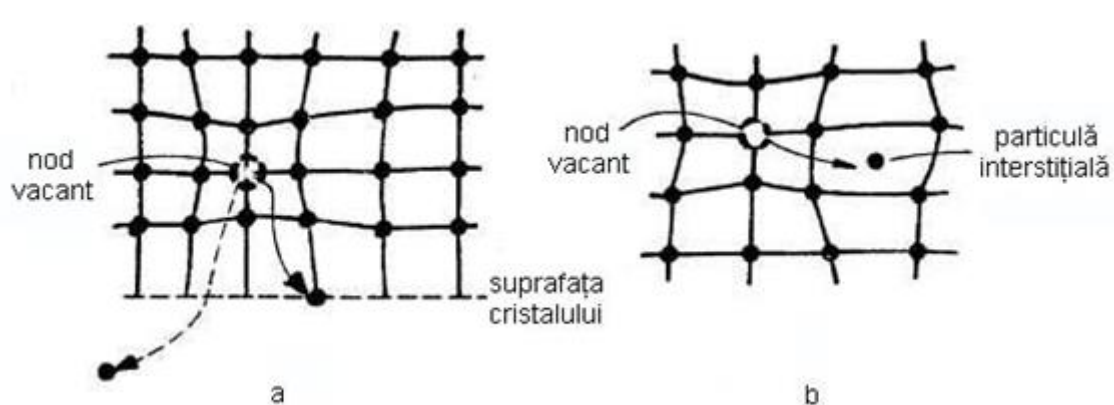


Figura IV.5. Defecte punctuale de rețea: a) de tip Schottky, b) de tip Frenkel

Numărul de defecte punctuale ale unui cristal crește exponențial cu temperatura. Energia de formare a unui defect Frenkel este mai mare decât cea necesară defectului Schottky; prin urmare, numărul de defecte Frenkel este mai mic decât numărul de defecte Schottky.

b) Defectele liniare sau **dislocațiile** (defecte unidimensionale) constau în linii reticulare care se termină brusc în interiorul cristalului (de ex., linia AB din Fig. IV.6).

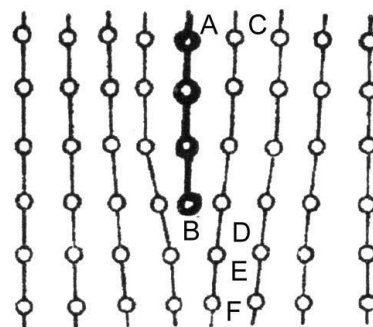


Figura IV.6. Defect liniar sau dislocație

Dacă cristalul este supus unor eforturi normale pe linia AB, atunci un șir vecin de particule (de ex., șirul EF) se deplasează pentru a completa șirul AB și porțiunea CD se transformă într-o nouă dislocație. Se spune că s-a produs o deplasare a dislocației.

Maleabilitatea metalelor se datorează, în mare măsură, deplasării dislocațiilor.

c) Defectele de suprafață (bidimensionale) și **de volum** (tridimensionale):

Cele mai importante defecte de suprafață se localizează pe suprafețele care separă volume distincte ale cristalului, numite **grăunți** sau **cristalite**. În interiorul unui cristalit există o singură direcție a liniilor reticulare, direcție care se modifică la trecerea de la un cristalit la altul.

Limitele de gărunți sunt defecte bidimensionale (de suprafață) care apar într-un agregat policristalin și reprezintă regiuni (zone) de trecere de la cristalite cu o anumită orientare la cristalite cu o altă orientare (Fig. IV.7).

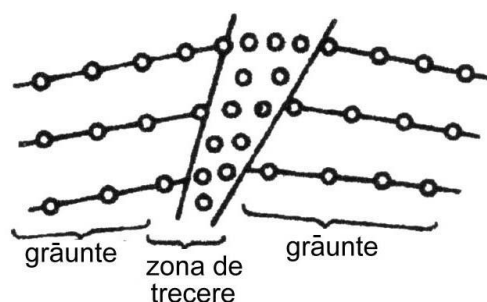


Figura IV.7. Defect de suprafață la limita a două cristalite

Defectele de volum constau în prezența unor goluri, fisuri, incluziuni de corpuri străine în cristal.

3.4. Benzi de energie într-un cristal

Comportarea electronilor în corpurile solide are particularități care nu pot fi explicate decât cu ajutorul mecanicii cuantice. Ele pot fi deduse cu mai puține dificultăți matematice pentru corpurile cristaline, datorită structurii lor regulate.

Periodicitatea așezării particulelor (atomi, ioni, molecule) în cristale are drept consecință, între altele, gruparea nivelelor energetice din cristale în **benzi** (sau **zone**) de **energie**, deosebit de importante pentru explicarea unor proprietăți ale monocristalelor, sau chiar a corpurilor policristaline și amorse.

Dacă se consideră că un cristal este format din n atomi, situați la distanțe egale notate cu a (unde a este parametrul rețelei), atunci starea cuantică a acestui sistem de particule (nucleele și electronii atomilor din cristal) este descrisă cu ajutorul unei **funcții de undă globală** (ψ_s) asociată sistemului și definită de ecuația lui Schrödinger:

$$\sum_{i=1}^n \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \cdot \left(\frac{\partial^2 \psi_s}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial z_i^2} \right) \right] + E_{ps} \cdot \psi_s = E_T \cdot \psi_s \quad (\text{IV.10})$$

unde: n = numărul de particule din sistem (din cristal);

x, y, z = coordonatele carteziene ale particulelor;

E_p = energia potențială a sistemului;

E_T = energia totală a sistemului;

h = constanta lui Planck;

m_i = masa particulei "i" dintr-un nod de rețea.

Teoria benzilor (discutată la metale, cap. III.2.2), extinsă la nivelul oricărui tip de cristal, afirmă că la apropierea celor n atomi (fiecare cu nivelele de energie proprii, $1s\ 2s\ 2p\ \dots$), fiecare nivel de energie (orbital) din atomul izolat se "despică" în n noi nivele care se grupează în **benzi de energie** numite **benzi permise** (B.P.). Fiecare B.P. este formată din n nivele energetice foarte apropiate, ocupate fiecare cu maxim 2 electroni cu spinul opus (Fig. IV.8).

Benzile care separă B.P. și care nu conțin nivele de energie (orbitali) în care să existe electroni, se numesc **benzi interzise** (B.I.).

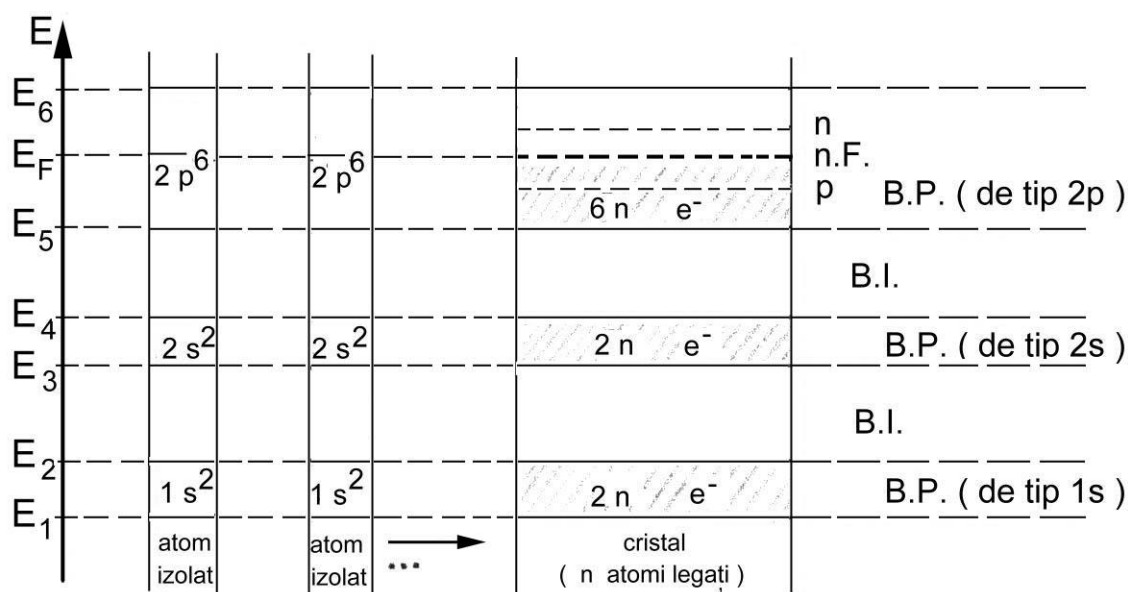


Figura IV.8. Formarea benzilor de energie la apropierea a n atomi dintr-un cristal

Pe măsură ce energia crește (de la nucleu spre exterior), B.P. se largesc iar B.I. se îngustează. Ultimul nivel energetic, din ultima B.P., care la $T = 0\text{ K}$ este ocupat cu electroni, se numește **nivel limită Fermi** (n.F.). Benzile inferioare n.F. sunt ocupate complet cu electroni și se numesc **benzi de valență** (B.V.). Benzile superioare n.F. sunt vacante și se numesc **benzi de conducție** (B.C.).

Electroni din B.V. pot trece sub influența unei diferențe de potențial externă, în B.C. asigurând conductibilitatea electrică a cristalului. Electronii de **conducție** sunt doar electronii din vecinătatea n.F., din intervalul $(n - p)$, numit **interval Fermi**.

Din punctul de vedere al teoriei benzilor, calitatea unui solid cristalin de a conduce sau nu curentul electric decurge din structura benzilor sale de energie. Astfel, se disting: izolatori (dielectrice), semiconductori și conductori electrici.

a) Izolatori (dielectrice):

Un corp izolator are la $T = 0\text{ K}$ benzile B.P. fie complet ocupate cu electroni, fie complet libere, iar n.F. trece prin interiorul unei B.I., numită **B.I. Fermi**, foarte lată (peste 5 eV) (Fig. IV.9).

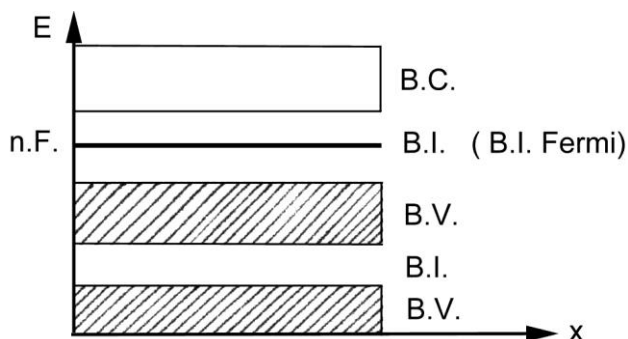


Figura IV.9. Structura benzilor de energie într-un izolator

Corpul este izolator deoarece B.P. care conțin electroni sunt toate complet ocupate și deci, nu există electroni de conducție. De asemenea, nivelele din vecinătatea n.F. (din intervalul Fermi, $n - p$) nu pot fi ocupate cu electroni deoarece ele sunt situate într-o bandă interzisă.

Ex.: sunt izolatori: diamantul, polimerii, lubrifianții, gazele uscate (aerul, H_2 , O_2 etc.), apa pură etc.

b) Semiconductori:

Spre deosebire de izolatori, la semiconductori B.I. Fermi este mai îngustă, distingându-se două tipuri de semiconductori: **intrinseci** și **extrinseci** (Fig. IV.10).

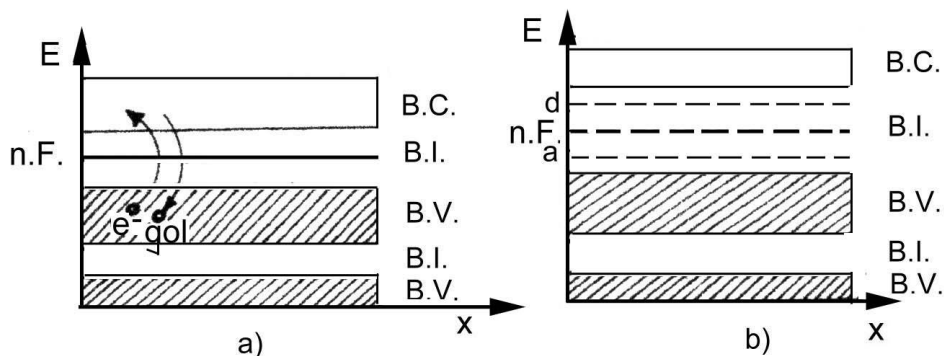


Figura IV.10. Structura benzilor de energie într-un semiconductor:

a) intrinsec, b) extrinsec

Semiconductorii intrinseci au B.I. foarte îngustă ($\sim 10^{-2}$ eV) și prin urmare ea poate fi trecută de un număr relativ mare de electroni din B.V. În acest caz conducția electrică se realizează prin electronii din B.C. și golurile din B.V.

Ex.: sunt semiconductori intrinseci Si, Ge etc.

Semiconductorii extrinseci au B.I. mai largă (< 2 eV). Prin dopare cu electroni străini (impurități) se pot introduce niveluri permise adiționale, de tip **donor** (d) sau **acceptor** (a) situate în B.I. Fermi, ceea ce conferă calități superioare de conducție materialului respectiv.

Prin urmare, semiconductorii extrinseci pot fi:

- de **tip a (acceptor)** sau de **tip "p"** unde conducția electrică este realizată prin **goluri**.

Ex.: Ge, Si dopați cu metale trivalente (Al, B, Ga ...)

- de **tip d (donor)** sau de **tip "n"** unde conducția electrică este realizată prin **electroni**.

Ex.: Ge, Si dopați cu metale pentavalente (P, As, Sb ...).

c) Conductori electrici:

În cazul conductorilor electrici n.F. trece prin mijlocul unei benzi permise (Fig. IV.11).

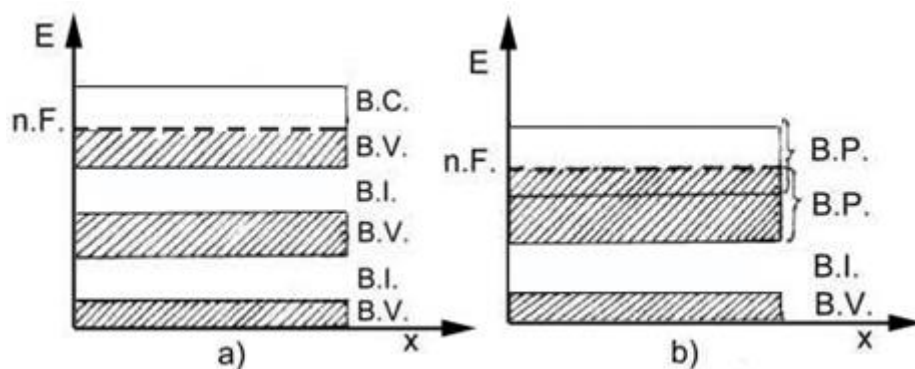


Figura IV.11. Structura benzilor de energie într-un conductor:

a) metal monovalent; b) metal divalent

În cazul **metalelor monovalente**, care reprezintă cei mai importanți conductori electrici, n.F. trece prin mijlocul unei benzi permise (Fig. IV.11a) și conține deci electroni de conducție.

Pentru **metalele divalente**, banda permisă este complet ocupată cu electroni. Totuși, metalele divalente sunt conductori electrici deoarece această bandă permisă se suprapune parțial cu următoarea bandă permisă neocupată cu electroni (Fig. IV.11b). Prin urmare, electronii pot trece cu ușurință pe nivelele electrice libere din B.P. superioară, asigurând conducția electrică.

Capitolul V. TERMODINAMICĂ CHIMICĂ ȘI TERMOCHIMIE

1. Aspecte generale

Termodinamica studiază fenomenele fizice, chimice sau biochimice care sunt însoțite de transformări ale energiei dintr-o formă în alta, în special cele în care intervine căldura.

Ex.: - schimbarea stării de agregare a unei substanțe,
- reacțiile chimice dintre substanțe,
- trecerea curentului electric printr-un conductor etc.

Exemplele prezentate mai sus se referă la fenomene însoțite de degajare sau absorbție de căldură.

Studiul fenomenelor în care intervin schimburi de căldură se poate realiza pe două căi:

- fie plecând de la trei legi de bază, numite **principiile termodinamicii**, fără a ține cont de structura moleculară a substanțelor; cu aceasta se ocupă **termodinamica fenomenologică**;
- fie plecând de la structura moleculară a substanțelor, făcând o însumare statistică a energiei fiecărei particule, cale urmată de **termodinamica statistică**.

Termodinamica chimică este un capitol al termodinamicii fenomenologice, care studiază condițiile de stabilitate ale sistemelor chimice, precum și legile de transformare ale acestora în vederea atingerii stării de echilibru chimic.

2. Noțiuni fundamentale în termodinamică

2.1. Sisteme termodinamice

Un **sistem material** este o porțiune limitată din Univers, respectiv un corp sau un ansamblu de corpuri. Suprafața care mărginește sistemul formează **limita** sau **granița sistemului**, ea fiind materializată fizic sau imaginară.

Sistemul termodinamic se consideră a fi conținutul material (substanță sau amestec de substanțe) din interiorul graniței sistemului, aflat în anumite condiții sau într-o **stare** dată (o anumită temperatură T , presiune p , volum V etc.), în schimb de căldură și /sau lucru mecanic cu mediul exterior.

Se numește **fază** o porțiune omogenă dintr-un sistem care prezintă în toată întinderea sa proprietăți macrofizice identice (de ex.: densitatea ρ , presiunea p etc.).

Ex.: - un gaz sau un amestec de gaze (precum aerul) reprezintă o fază gazoasă;

- un lichid pur sau o soluție reprezintă o fază lichidă;

- un cristal unitar (de ex.: cristale de NaCl , CaCO_3 etc.) reprezintă o fază solidă.

Sistemele termodinamice pot fi de mai multe tipuri:

- **sistem izolat:** este sistemul care nu schimbă substanță și nici energie (căldură) cu exteriorul;

- **sistem deschis:** este sistemul care schimbă și substanță și energie cu exteriorul;

- **sistem închis:** este sistemul care nu schimbă substanță cu mediul exterior, dar realizează schimb de energie (căldură);

- **sistem adiabatic:** în acest caz sistemul nu schimbă căldură cu exteriorul, iar granițele sale se numesc adiatermice (pereți adiabatici);

- **sistem omogen:** este un sistem format dintr-o singură fază;

Ex.: un vas plin cu o soluție de NaCl

- **sistem eterogen:** este un sistem format din mai multe faze.

Ex.: un vas plin cu apă și ulei

2.2. Starea termodinamică. Echilibrul termodinamic

Starea termodinamică a unui sistem este definită de totalitatea proprietăților care caracterizează acel sistem la un moment dat.

Trebuie menționat că starea termodinamică a sistemului nu se confundă cu starea sa de agregare, numită și stare fizică.

Ex.: sistemul ce conține apă, la temperaturi de $0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$, se află într-o singură stare de agregare (lichidă) dar poate fi într-o infinitate de stări termodinamice în funcție de valorile parametrilor de stare (temperatură, presiune etc.).

Mărimile care definesc starea termodinamică a unui sistem la un moment dat, se numesc **mărimi** sau **variabile termodinamice de stare**. Ele sunt mărimile macroscopice (cantitățile) care definesc proprietățile macroscopice ale sistemului.

Variabilele termodinamice pot fi:

- **extensive:** - valoarea lor depinde de cantitatea de substanță din sistem.

Ex.: volumul V , energia internă U , entalpia H , entropia S , capacitatea calorică etc.

- **intensive:** - valoarea lor nu depinde de cantitatea de substanță din sistem.

Ex.: temperatura T , presiunea p , volumul molar V_m , căldura specifică sau molară, potențialul chimic, indicele de refracție etc.

Orice variabilă extensivă poate fi transformată într-o variabilă intensivă prin raportarea ei la unitatea de volum, de masă, la un mol de substanță etc.

Ex.: volumul molar V_m este mărime intensivă, fiind raportul dintre volumul V al sistemului (mărime extensivă) și numărul de moli n de substanță din sistem: $V_m = V / n$

De asemenea, variabilele termodinamice pot fi:

- **independente**, numite și **variabile de stare** sau **parametri de stare**. Ele sunt mărimi alese pentru a defini starea termodinamică a unui sistem și se determină prin măsurători experimentale.

Ex.: temperatura T , presiunea p și volumul molar V_m .

- **dependente**, numite și **funcții de stare**. Ele sunt mărimi ce nu se pot determina direct prin măsurători experimentale, dar se pot deduce (calcula) cu ajutorul parametrilor de stare folosind anumite relații matematice numite **ecuații de stare**. Aceste mărimi depind doar de starea sistemului la un moment dat.

Ex.: energia internă U , entalpia H , entropia S , energia liberă Helmholtz F , energia (entalpia) liberă Gibbs G etc.

Expresiile matematice care leagă între ei parametrii de stare și funcțiile de stare se numesc **ecuații de stare**.

Ex.: pentru un gaz ecuația de stare este:

$$f(T, p, V_m) = 0 \quad (V.1)$$

sau, mai concret, pentru 1 mol de gaz:

$$p \cdot V_m = R \cdot T \quad (V.2)$$

Aceste relații arată că două variabile independente determină univoc pe cea de a treia, deci:

$$\begin{array}{lll} V_m = f(T, p) & \text{adică} & V_m = R \cdot T / p \\ & \text{sau} & T = f(p, V_m) \quad \text{adică} \quad T = p \cdot V_m / R \\ & \text{sau} & p = f(T, V_m) \quad \text{adică} \quad p = R \cdot T / V_m \end{array}$$

Ecuațiile de mai sus demonstrează că variabilele T , p și V_m sunt parametri de stare dar și că, pe rând ele pot fi și funcții de stare ce pot fi obținute cu ajutorul parametrilor de stare.

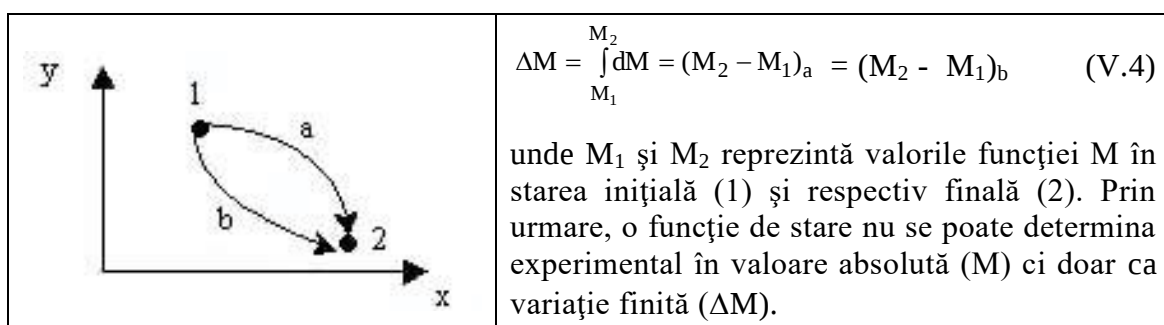
Proprietățile funcțiilor de stare:

Fie o mărime termodinamică M , care depinde de variabilele independente x și y (parametrii de stare):

$$M = f(x, y) \quad (V.3)$$

Mărimea M este o **funcție de stare** dacă îndeplinește următoarele condiții:

- a) valoarea sa depinde doar de starea actuală a sistemului și nu de drumul parcurs de sistem pentru a ajunge la această stare;
- b) într-un proces global (finit)⁷, când sistemul trece de la starea inițială (1) în starea finală (2), variația finită ΔM a funcției M nu depinde de drumul parcurs (a sau b), ci doar de aceste două stări (1 și 2):



- c) variația funcției de stare M pe un drum ciclic (un contur închis) este nulă, deoarece aici starea inițială coincide cu cea finală ($M_1 = M_2$):

$$\oint dM = 0 \quad (V.5)$$

- d) într-un proces elementar, variația elementară dM a mărimii M , adică diferențiala ei totală, se scrie în funcție de derivatele sale parțiale în raport cu parametrii x și y :

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x \cdot dy \quad (V.6)$$

- e) diferențiala dM este o diferențială totală numai dacă în calculul derivatei de ordinul doi nu are importanță ordinea de derivare:

⁷ În procese finite termodinamice, variațiile finite ale unor mărimi de stare precum energia internă U , entalpia H , entropia S etc. se notează: ΔU , ΔH , ΔS etc.

În procese elementare (infinitesimale) termodinamice, variațiile elementare (infinitesimale) ale mărimilor de stare se notează: dU , dH , dS etc. Deoarece căldura Q și lucrul mecanic L nu sunt mărimi de stare (precum cele de mai sus) ci sunt mărimi ce caracterizează o transformare de stare, atunci se va nota cu δQ căldura elementară și cu δL lucrul mecanic elementar. Expresiile δQ și δL exprimă o cantitate infinit de mică de căldură, respectiv de lucru mecanic, schimbată de sistem cu exteriorul într-un proces termodinamic elementar. Ele nu reprezintă o variație elementară a unei mărimi de stare.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_y \quad (V.7)$$

sau

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x \cdot \partial y} = \frac{\partial^2 M}{\partial y \cdot \partial x} \quad (V.8)$$

Echilibrul termodinamic

Un sistem a atins **starea de echilibru termodinamic** dacă, păstrând neschimbate condițiile exterioare, nu se produce nici o modificare în interiorul sistemului.

Sistemul este în starea de echilibru atunci când, după o schimbare temporară a condițiilor, el se reîntoarce la starea inițială. Prin urmare, orice echilibru adevărat este un echilibru dinamic. Procesele spontane sunt acele procese care duc spre o stare de echilibru.

Ex.: Un recipient etanș ce conține apă și vaporii săi. La temperatură constantă, presiunea vaporilor este de asemenea constantă, iar cantitățile de apă și vaporii nu variază. Deci, apa și vaporii săi sunt în echilibru. Ridicând temperatura, o parte din apă se vaporizează, deci crește presiunea vaporilor. Răcind sistemul la temperatura inițială, cantitățile de apă și de vaporii, precum și presiunea revin la valorile inițiale.

2.3. Procese termodinamice. Noțiunile de căldură și de lucru mecanic

Numim **proces** orice transformare care are loc într-un sistem, fie prin schimbul de căldură sau de lucru mecanic cu exteriorul, fie prin modificări ale proprietăților fizice sau chimice ale substanțelor din sistem.

Ex.: procesul în care dispar substanțe (specii chimice) și apar noi substanțe se numește **reacție chimică**.

*Trecerea unui sistem termodinamic dintr-o stare inițială într-o stare finală, ceea ce implică modificarea unor mărimi termodinamice de stare care caracterizează starea sistemului, constituie un **proces termodinamic**.*

Distingem:

- procese termodinamice **elementare (infinitesimale sau diferențiale)** care au loc într-un interval elementar (infinit de mic) de timp **dt**. Este vorba de procesele reversibile sau quasistatice care au loc cu viteze foarte mici, sunt foarte lente.
- procese termodinamice **globale (finite sau integrale)** care au loc într-un interval finit de timp **t**. O transformare finită este concepută ca o succesiune de procese elementare. Procesele finite au loc cu o viteză finită, din această categorie făcând parte procesele ireversibile.

În general, **interacțiunile termodinamice** (macroscopice) reprezintă ansamblul unor interacțiuni microscopice în care diverse părți ale unui sistem microscopic schimbă energie între ele, sau un sistem schimbă energie cu exteriorul, efectele fiind macroscopice.

Ex.: - **interacțiunea termică**, este interacțiunea ce apare la contactul dintre două corpuri (sisteme) cu temperaturi diferite;

- **interacțiunea mecanică**, este interacțiunea ce apare la contactul dintre două corpuri (sisteme) aflate în mișcare relativă unul față de celălalt.

Prin urmare, se pot defini clar conceptele de căldură și de lucru mecanic. **Căldura și lucrul mecanic nu sunt energii, ci sunt forme de transfer de energie ce măsoară energia schimbată între corpuri pe căi diferite:**

***Căldura** este o măsură a schimbului de energie dintre un sistem și alt sistem, ca urmare a unei interacțiuni termice.*

***Lucrul mecanic** este o măsură a schimbului de energie dintre un sistem și alt sistem, ca urmare a unei interacțiuni mecanice.*

Din aceste definiții rezultă clar că atât căldura cât și lucrul mecanic sunt mărimi care depind de modul în care se desfășoară interacțiunile termice și mecanice, deci nu sunt mărimi de stare ci sunt **mărimi de proces**.

Pe lângă aceste forme de interacțiune (termică și mecanică), în termo-dinamică intervin și alte interacțiuni care au (sau produc) un efect termic.

Ex.: interacțiunile electrice, magnetice, chimice, radiante etc.

Termodinamica studiază toate aceste tipuri de interacțiuni și procesele în care ele intervin.

Procesele termodinamice se pot clasifica astfel:

- a) **procese adiabatic**: sunt procesele în care sistemul nu realizează un schimb de căldură cu exteriorul (deci $Q = 0$);

- b) **procese neadiabatic**: sunt procesele în care sistemul schimbă căldură cu exteriorul ($Q \neq 0$) în anumite condiții. În funcție de aceste condiții, procesele neadiabatic pot fi clasificate în:

- **procese izocore**; în cazul acestor procese volumul V al sistemului rămâne constant, iar variația elementară a volumului său, dV este nulă, deci: $V = \text{const. și } dV = 0$;

- **procese izobare**; au loc la presiune constantă, deci: $p = \text{const. și } dp = 0$;

- **procese izoterme**; au loc la temperatură constantă, deci: $T = \text{const. și } dT = 0$.

De asemenea, mai deosebim:

- **procese reversibile**; sunt procesele prin care sistemul poate reveni la starea inițială pe același traseu pe care a avut loc procesul direct (Fig. V.1a). În aceste procese, sistemul este în **echilibru** permanent cu mediul exterior. Aceasta implică o viteză infinitesimală de desfășurare în timp a procesului.

- **procese ireversibile**; sunt procesele prin care sistemul poate fi readus în starea inițială doar pe o cale diferită de cea directă (Fig. V.1b). Acum, condiția de echilibru este încălcată, iar viteza procesului are valori finite. Procesele ireversibile decurg **spontan**, adică liber, de la sine. Ele pot avea loc în sens invers doar consumând energie din exterior.



Figura V.1. Procese reversibile (a) și ireversibile (b)

O importanță deosebită o reprezintă **procese termodynamice ciclice**. Un sistem parcurge un proces termodinamic ciclic când, după un schimb de căldură și /sau de lucru mecanic cu mediul exterior, sistemul revine la starea inițială, cu condiția ca partea a doua a ciclului să nu fie doar un simplu parcurs, în sensul invers al primei părți.

Ex.: parcursul ciclic al apei în mașinile cu aburi; apa nu suferă modificări chimice ci servește doar ca agent de transformare a căldurii în lucru mecanic.

Deoarece în decursul proceselor termodinamice are loc un schimb de energie (căldură, lucru mecanic etc.) între sistem și mediul exterior, se consideră următoarea **convenție de semne**:

- dacă sistemul primește energie din exterior, aceasta se ia cu semnul plus ($E > 0$);
- dacă sistemul cedează energie mediului exterior, atunci energia are semnul minus ($E < 0$).

3. Principiul zero al termodinamicii. Noțiunea de temperatură

Temperatura este o mărime utilizată în termodinamică, alături de volum și presiune. Pentru definirea ei, principiul zero al termodinamicii reprezintă un punct de plecare important.

Se consideră două sisteme ce pot fi în contact direct, sau prin intermediul unui perete diatermic (sau neadiabatic) prin care poate circula căldură. După realizarea schimbului de căldură, cele două sisteme ajung într-o stare specială, numită **echilibru termic**.

Dacă două sisteme A și B sunt fiecare în echilibru termic cu un al treilea sistem C, atunci toate cele trei sisteme sunt în echilibru termic între ele.

Acest postulat este numit **principiul zero al termodinamicii** sau **principiul tranzitivității echilibrului termic** (J.C. Maxwell, 1891).

Aplicând acest principiu, se poate afirma că sistemele aflate în echilibru termic posedă o proprietate, **temperatura**, care asigură ca ele să fie în echilibru termic unele în raport cu celelalte.

Deci, temperatura este o mărime de stare intensivă care determină sensul de transfer al energiei, sub formă de căldură, între două sisteme și precizează condițiile de echilibru termic.

Temperatura, ca funcție de stare intensivă, depinde de presiunea p și de volumul V ale unui corp de referință:

$$T = f(p, V) \quad (V.9)$$

Alegând o substanță potrivită ca și corp de referință (numit **termometru**), se poate defini o **scală empirică de temperatură**, cu ajutorul unor funcții corespunzătoare $f(p, V)$.

Se disting mai multe tipuri de scale de temperatură:

- **scala centigradă** (sau **Celsius**) are ca repere două temperaturi fixe: punctul triplu al apei (0°C) și temperatura sa de fierbere (100°C), interval divizat în 100 unități egale numite grade Celsius ($^{\circ}\text{C}$);

- **scala absolută** (sau **Kelvin**) folosește ca unitate gradul Kelvin (K) care este de aceeași mărime ca și gradul Celsius. În schimb, punctul său de zero este plasat la $-273,15^{\circ}\text{C}$ și se numește zero absolut (0 K). Trecerea de la grade Celsius la grade Kelvin se realizează cu relația:

$$T [\text{K}] = t [^{\circ}\text{C}] + 273,15 \quad (V.10)$$

- **scala Fahrenheit** folosește ca unitate gradul Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$) care este 5/9 dintr-un grad Celsius și are ca repere punctul triplu al apei (32°F) și punctul său de fierbere (212°F). Trecerea de la grade Celsius la grade Fahrenheit se realizează cu ajutorul relației:

$$t [^{\circ}\text{F}] = \frac{9}{5} \cdot t [^{\circ}\text{C}] + 32 \quad (\text{V.11})$$

4. Principiul I al termodinamicii

Principiul I al termodinamicii, numit și principiul conservării energiei sau principiul echivalenței dintre căldură și lucru mecanic, postulează echivalența dintre căldură și lucru mecanic, și în general echivalența dintre toate formele de energie.

4.1. Energia internă

În timpul transformărilor sale, un sistem poate primi din exterior energie de un anumit tip și apoi poate să o cedeze sub o altă formă. În multe cazuri, sistemul poate chiar înmagazina energie, devenind mai bogat din punct de vedere energetic.

Orice sistem termodinamic aflat în repaus (adică are un anumit volum V și se află la o anumită temperatură T) prezintă o energie proprie, denumită de *Clausius* (1850) **energie internă**, U .

Energia internă reprezintă cantitatea totală de energie (în termeni cinetici și în termeni potențiali) conținută de un mol de substanță. Ea reprezintă energia asociată tuturor mișcărilor și interacțiunilor microscopice “ascunse” dintr-un sistem:

$$U = U_{\text{tr}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vibr}} + U_{\text{el}} + U_{\text{nucl}} + U_{\text{inter}} + U_{\text{intra}} + U_{\text{x}} \quad (\text{V.12})$$

unde: U_{tr} , U_{rot} = energiile cinetice ale moleculelor în mișcările lor de translație și rotație;

U_{vibr} = energia de vibrație a atomilor din moleculă;

U_{el} , U_{nucl} = energiile cinetice și potențiale ale particulelor încărcate electric, din care se compune molecula (respectiv energiile electronice și nucleare);

U_{inter} , U_{intra} = energiile de interacțiune intermoleculare și intramoleculare;

U_{x} = energia corespunzătoare eventualelor forțe și mișcări microscopice nedescoperite încă.

În general, energia internă a unui sistem de modifică atât cu temperatura cât și cu volumul. La volum constant, pe măsură ce temperatura crește, energiile cinetice și potențiale definite de ecuația (V.12) cresc și, prin urmare, crește și energia internă a sistemului.

La $T = 0 \text{ K}$ (temperatura cea mai joasă până la care pot fi răcite substanțele) energia internă are o valoare minimă și pozitivă, dar necunoscută. Necunoscând acest nivel de

referință, se poate spune că energia internă a substanțelor nu se poate estima în valoarea sa absolută (U) ci doar ca variație (ΔU).

În prezent, una din problemele foarte importante ale termotehnicii și ale termodinamicii în general, este găsirea căilor de a converti energia internă a unui sistem în forme de energie utilizabile macroscopic și de a face acest lucru cât mai eficient cu putință.

Mașinile termice producătoare de lucru mecanic (motoare, turbine cu abur sau cu gaze), precum și modernele pile de combustie producătoare de energie electrică, sunt exemple de soluții ingineresti pentru problema de mai sus.

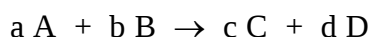
Energia internă este o **funcție de stare extensivă** ce depinde de temperatura T , de volumul V , și de compoziția (în moli, n) a sistemului:

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

$$\text{sau } U = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i) \quad (\text{V.13})$$

unde: $n_1, n_2, \dots, n_i$ = numărul de moli din fiecare substanță ce există în sistemul studiat.

Dacă într-un sistem închis are loc o reacție chimică de forma:



atunci energia internă a sistemului depinde și de gradul de avansare al reacției, ξ . Acesta este o mărime care arată că în cursul unei reacții chimice variațiile numărului de moli ale tuturor participanților la reacție se găsesc în același raport ca și coeficienții stoechiometrici respectivi:

$$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} = d\xi \quad (\text{V.14})$$

sau, în general:

$$\frac{dn_i}{v_i} = d\xi \quad (\text{V.15})$$

unde: v_i = coeficientul stoechiometric al componentei "i" participante la reacție, aflată în n_i moli în sistem.

Deci, se poate scrie o relație asemănătoare cu ec. (V.13) pentru energia internă:

$$U = f(T, V, \xi) \quad (\text{V.16})$$

Energia internă prezintă proprietățile caracteristice unei funcții de stare:

a) variația energiei interne (ΔU) nu depinde de drumul parcurs de sistem (a sau b), ci doar de energia stării inițiale (U_1) și a celei finale (U_2):

$$\Delta U = (U_2 - U_1)_a = (U_2 - U_1)_b \quad (\text{V.17})$$

Deci, energia internă nu se poate determina în valoare absolută (U), ci doar ca variație (ΔU), prin măsurători calorimetrice.

b) într-o transformare ciclică variația energiei interne este nulă:

$$\oint dU = 0 \quad (V.18)$$

c) diferențiala totală a energiei interne este:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \cdot d\xi \quad (V.19)$$

Termenul: $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} = C_{V,\xi} \quad (V.20)$

reprezintă **capacitatea calorică** a sistemului la volum și compoziție constante (se va defini în paragraful V.4.3.).

4.2. Echivalența dintre căldură și lucru mecanic

Energia internă a unui sistem se poate modifica atât prin transfer de căldură cât și prin transfer de lucru (mecanic, electric etc.). Prin urmare, căldura și lucrul constituie forme de energie **echivalente**, putându-se transforma una în alta.

Fizicianul englez *J.P. Joule* (1837 - 1842) demonstrează experimental că întotdeauna raportul dintre lucrul mecanic L (în Jouli) primit de un sistem și căldura Q (în calorii) produsă de sistem **în condiții adiabatice**, rămâne constant:

$$\frac{L}{Q} = J = 4,1855 \text{ J/cal} \quad (V.21)$$

În relația (V.21), care este o primă ecuație a principiului I al termodinamicii, J reprezintă **echivalentul mecanic al caloriei** care arată că pentru a produce o calorie sistemul trebuie să consume un lucru mecanic de 4,1855 J.

Dacă L și Q se exprimă în aceleași unități (de ex., în Jouli) atunci rezultă o altă expresie matematică a principiului I al termodinamicii:

$$L = Q \quad (V.22)$$

În cazul când sistemul realizează un **proces ciclic**, pentru a putea reveni din starea finală în starea inițială sistemul trebuie să cedeze o cantitate de energie egală chiar cu Q . Conform convenției de semne, în acest caz $Q < 0$, deci relația (V.22) se mai poate scrie:

$$L - (-Q) = 0 \quad \text{sau} \quad L + Q = 0 \quad (V.23)$$

Ecuația (V.23) arată că într-un proces ciclic realizat de un sistem, suma dintre lucrul mecanic primit de sistem și căldura cedată de sistem mediului exterior este nulă. Deci, sistemul nu este mai bogat în energie.

Ecuațiile (V.22) și (V.23) exprimă **echivalența** dintre lucrul mecanic și căldură, fapt ce se poate generaliza la toate formele de energii cunoscute. Aceasta constituie tocmai ideea de bază a principiului I al termodinamicii.

Principiul I al termodinamicii este un caz particular al *legii conservării energiei*, care afirmă că:

Energia, indiferent de natura ei, nu poate fi creată din nimic și nici nu poate să dispară. Ea doar se transformă calitativ dintr-o formă în alta și se conservă cantitativ.

Clausius afirmă că, dacă Universul în care trăim ar fi finit, energia lui ar trebui să fie constantă. Prin urmare, principiul I al termodinamicii are un caracter universal !

Formulări ale principiului I al termodinamicii:

- Într-un proces ciclic, căldura se poate transforma în lucru mecanic și invers, doar în cantități echivalente, în raportul : $1 \text{ cal} = 4,1855 \text{ J}$
- În cursul transformărilor suportate de un sistem, energia sistemului se conservă;
- Este imposibilă construirea unui *perpetuum mobile de speța I*, adică realizarea unei mașini termice care să producă lucru mecanic fără a consuma o cantitate echivalentă de căldură.

În general:

- Nu se poate realiza o mașină care să **producă** energie de un anumit tip fără să **consume** o cantitate echivalentă de energie de alt tip.

Acest enunț afirmă imposibilitatea **creării energiei**.

- Nu se poate realiza o mașină care să **consume** energie de un anumit tip fără să **producă** o cantitate echivalentă de energie de alt tip.

Acest enunț afirmă imposibilitatea **distrugerii energiei**.

4.3. Entalpia

Principiul I al termodinamicii se aplică **sistemelor termodinamice complet izolate** sau **neizolate dar închise** și se poate discuta și exprima matematic alegând ca variabile independente (parametri de stare) fie perechea (T, V), fie perechea (T, p).

A) Sisteme termodinamice complet izolate:

La aceste sisteme nu există nici un fel de schimb energetic cu exteriorul. Pentru astfel de sisteme, legea generală a conservării energiei se enunță astfel:

Energia internă a unui sistem termodinamic izolat este constantă.

$$\Delta U = 0 \quad \text{sau} \quad U_2 - U_1 = 0 \quad \text{deci} \quad U_1 = U_2 = \text{const.} \quad (\text{V.24})$$

B) Sisteme termodinamice neizolate, dar închise:

Un sistem neizolat dar închis nu realizează un transfer de masă cu exteriorul, dar poate schimba energie cu mediul exterior (fie sub formă de căldură, fie sub formă de lucru

mecanic, fie prin ambele simultan). Pentru astfel de sisteme, legea generală a conservării energiei se enunță astfel:

Variația energiei interne a unui sistem închis neizolat este egală cu diferența dintre energia primită de sistem (sub formă de căldură sau de lucru mecanic) și energia cedată de sistem (sub formă de lucru mecanic sau căldură).

$$\Delta U = E_{\text{primită}} - E_{\text{cedată}} \quad (\text{V.25})$$

$$\text{adică} \quad \Delta U = (+Q) - (-L)$$

$$\text{sau} \quad \Delta U = (+L) - (-Q)$$

Deci, variația energiei interne ΔU a unui sistem închis este egală cu energia care traversează granița sistemului:

- fie sub formă doar de lucru mecanic (cazul sistemelor adiabatice, la care $Q = 0$),
- fie sub formă de căldură și lucru mecanic (cazul sistemelor neadiabatice, la care $Q \neq 0$).

1) Când sistemul închis este adiabatic ($Q = 0$):

Dacă sistemul este **adiabatic** (nu schimbă căldură cu mediul exterior, deci $Q = 0$), atunci energia primită de sistem sub formă de lucru servește doar la creșterea energiei interne a sistemului. Sistemul trece din starea inițială (caracterizată prin energia internă U_1) în starea finală (caracterizată prin energia internă U_2), iar variația energiei interne a sistemului este egală chiar cu lucrul primit:

$$\delta L = dU = u_2 - u_1 \quad \text{pentru variații infinitesimale} \quad (\text{V.26})$$

$$L = \Delta U = U_2 - U_1 \quad \text{pentru variații finite} \quad (\text{V.27})$$

2) Când sistemul închis este neadiabatic ($Q \neq 0$):

Dacă sistemul este **neadiabatic** (deci granița sistemului este diatermică, permițând un transfer de căldură dintre sistem și mediul exterior; prin urmare $Q \neq 0$), atunci procesele la care participă sistemul pot fi descrise fie de variabilele (T, V) , fie de variabilele (T, p) .

a) Cazul sistemelor închise neadiabatice în care au loc procese descrise de variabilele de stare (T, V) :

Când sistemul este **neadiabatic**, atunci o parte din energia primită de sistem sub formă de lucru va conduce la creșterea energiei interne, iar o parte se va elimina sub formă de căldură. Și invers. Deci:

$$\delta L = dU + (-\delta Q) = dU - \delta Q \quad (\text{V.28})$$

$$\text{de unde} \quad dU = \delta Q + \delta L \quad \text{pentru variații infinitesimale} \quad (\text{V.29})$$

$$\Delta U = Q + L \quad \text{pentru variații finite} \quad (V.30)$$

Știind că $\delta L = -p \cdot dV$ și înlocuind în relația (V.29), obținem:

$$dU = \delta Q - p \cdot dV \quad \text{pentru variații infinitezimale} \quad (V.31)$$

$$\Delta U = Q - p \cdot \Delta V \quad \text{pentru variații finite} \quad (V.32)$$

Caz particular:

- dacă sistemul neadiabatic realizează un **proces izocor** ($V = \text{const.}$, deci $\Delta V = 0$) atunci relațiile de mai sus (care sunt noi expresii ale principiului I al termo-dinamicii), devin:

$$dU = \delta Q_V \quad \text{pentru variații infinitezimale} \quad (V.33)$$

$$\Delta U = Q_V \quad \text{pentru variații finite} \quad (V.34)$$

Deci, în condiții izocore energia primită de un sistem neadiabatic sub formă de căldură servește în exclusivitate la creșterea energiei interne a sistemului și deci sistemul nu mai pierde energie sub formă de lucru ($L = 0$).

Ex.: energia internă a unui lichid combustibil dintr-un vas închis crește mult mai repede decât dacă vasul este deschis. Consumul de combustibil este mult mai mare când vasul este deschis, pentru aceeași creștere a energiei interne.

În paragraful V.4.1. se arată că energia internă este o diferențială totală. Înlocuind relația (V.19) în (V.31) se obține:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} \cdot dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + p \right] \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \cdot d\xi \quad (V.35)$$

$$\delta Q = C_{V,\xi} \cdot dT + \ell_{T,\xi} \cdot dV + u_{T,V} \cdot d\xi \quad (V.36)$$

unde: $C_{V,\xi}$, $\ell_{T,\xi}$ și $u_{T,V}$ = coeficienții termici corespunzători variabilelor (T , V , ξ).

Semnificația fizică a acestor coeficienți este următoarea:

- în condiții izocore și de compoziție constantă ($V = \text{const.}$ și $\xi = \text{const.}$) ecuația (V.36) se reduce la:

$$\delta Q_{V,\xi} = C_{V,\xi} \cdot dT \quad \text{unde} \quad C_{V,\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} \quad (V.37)$$

$$\text{de unde} \quad C_{V,\xi} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V,\xi} \quad (V.38)$$

Termenul $C_{V,\xi}$ se numește **capacitate calorică** la $V = \text{const.}$ și reprezintă căldura necesară pentru a ridica temperatura sistemului cu un grad, la volum și compoziție constante.

- în condiții izoterme și de compoziție constantă ($T = \text{const.}$ și $\xi = \text{const.}$) ecuația (V.36) se reduce la:

$$\delta Q_{T, \xi} = \ell_{T, \xi} \cdot dV \quad \text{unde} \quad \ell_{T, \xi} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} + p \right] \quad (\text{V.39})$$

$$\text{de unde} \quad \ell_{T, \xi} = \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_{T, \xi} \quad (\text{V.40})$$

Termenul $\ell_{T, \xi}$ se numește **căldură latentă de expansiune** și reprezintă căldura pe care trebuie să o primească sistemul pentru a-și mări volumul cu o unitate, la temperatură și compoziție constante.

- în condiții izoterme și izocore ($T = \text{const.}$ și $V = \text{const.}$) ecuația (V.36) se reduce la:

$$\delta Q_{T, V} = u_{T, V} \cdot d\xi \quad \text{unde} \quad u_{T, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} \quad (\text{V.41})$$

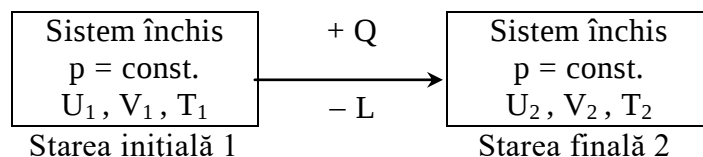
$$\text{de unde} \quad u_{T, V} = \left(\frac{\delta Q}{d\xi} \right)_{T, V} \quad (\text{V.42})$$

Termenul $u_{T, V}$ se numește **efect termic diferențial al reacției** și reprezintă variația energiei interne când reacția a avansat cu $d\xi$, printr-un schimb de căldură dintre sistem și mediu.

b) Cazul sistemelor închise neadiabactice în care au loc procese descrise de variabilele de stare (T, p):

Adesea este mai avantajos să se formuleze principiul I al termodinamicii folosind perechea (T, p) deoarece reprezintă, în cele mai multe cazuri, **condițiile firești** de desfășurare ale reacțiilor chimice sau ale proceselor fizico - chimice.

Fie un **sistem închis**, cum ar fi un cilindru cu piston în care se găsește un gaz la presiune constantă. Dacă sistemul primește din exterior căldură (deci $Q > 0$), atunci el trece din starea inițială 1 în starea finală 2:



Căldura primită de sistem servește la **creșterea** energiei interne a sistemului ($U_2 > U_1$) precum și la **efectuarea** (cedarea) unui lucru mecanic de volum împotriva presiunii exterioare, când volumul sistemului crește cu dV . Deci:

$$\delta Q = dU + p \cdot dV \quad \text{pentru variații infinitezimale} \quad (\text{V.43})$$

$$Q = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad \text{pentru variații finite} \quad (V.44)$$

rezultând:

$$Q = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (V.45)$$

Prin definiție, *funcția de stare care însumează energia internă și lucrul mecanic necesar pentru ocuparea de către sistem a volumului său propriu, la presiunea de lucru ($p = \text{const.}$) se numește entalpie, H :*

$$H = U + p \cdot V \quad (V.46)$$

Diferențiind ecuația (V.46) se obține:

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp \quad (V.47)$$

în care dacă înlocuim cu ecuația (V.43) rezultă:

$$dH = \delta Q + V \cdot dp \quad \text{pentru variații infinitezimale} \quad (V.48)$$

$$\Delta H = Q + V \cdot \Delta p \quad \text{pentru variații finite} \quad (V.49)$$

Caz particular:

- dacă sistemul realizează un **proces izobar** ($p = \text{const.}$, deci $\Delta p = 0$) atunci relațiile de mai sus (care sunt noi formulări ale principiului I al termodinamicii) devin:

$$dH = \delta Q_p \quad \text{pentru variații infinitezimale} \quad (V.50)$$

$$\Delta H = Q_p \quad \text{pentru variații finite} \quad (V.51)$$

Deci, *în condițiile izobare ($p = \text{const.}$), căldura primită de un sistem neadiabatic contribuie în exclusivitate la creșterea entalpiei sistemului, iar sistemul nu mai pierde energie sub formă de lucru ($L = V \cdot \Delta p = 0$).*

Ca și energia internă, și entalpia este o **funcție de stare extensivă**, depinzând de variabilele T , p și compoziția sistemului:

$$H = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i) \quad \text{sau} \quad H = f(T, p, \xi) \quad (V.52)$$

Prin urmare ea prezintă următoarele caracteristici:

$$1) \quad \Delta H = (H_2 - H_1)_a = (H_2 - H_1)_b \quad (V.53)$$

$$2) \quad \oint dH = 0 \quad (V.54)$$

$$3) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} \cdot dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} \cdot d\xi \quad (V.55)$$

Înlocuind relația (V.55) în (V.48) se obține:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} \cdot dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} - V \right] \cdot dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} \cdot d\xi \quad (V.56)$$

$$\text{sau} \quad \delta Q = c_{p, \xi} \cdot dT + h_{T, \xi} \cdot dp + h_{T, p} \cdot d\xi \quad (V.57)$$

unde: $c_{p,\xi}$, $h_{T,\xi}$, $h_{T,p}$ = coeficienții termici corespunzători variabilelor (T, p, ξ).

Semnificația fizică a acestor coeficienți este următoarea:

- în condiții izobare și de compoziție constantă ($p = \text{const.}$ și $\xi = \text{const.}$) ecuația (V.57) se reduce la:

$$\delta Q_{p,\xi} = c_{p,\xi} \cdot dT \quad \text{unde} \quad c_{p,\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} \quad (\text{V.58})$$

$$\text{de unde} \quad c_{p,\xi} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p,\xi} \quad (\text{V.59})$$

Termenul $c_{p,\xi}$ se numește **capacitate calorică** la $p = \text{const.}$ și reprezintă căldura necesară pentru a ridica temperatura sistemului cu un grad, la presiune și compoziție constante.

- în condiții izoterme și de compoziție constantă ($T = \text{const.}$ și $\xi = \text{const.}$) ecuația (V.57) se reduce la:

$$\delta Q_{T,\xi} = h_{T,\xi} \cdot dp \quad \text{unde} \quad h_{T,\xi} = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,\xi} - V \right] \quad (\text{V.60})$$

$$\text{de unde} \quad h_{T,\xi} = \left(\frac{\delta Q}{dp} \right)_{T,\xi} \quad (\text{V.61})$$

Termenul $h_{T,\xi}$ se numește **căldură latentă de comprimare** și reprezintă căldura cedată de sistem la creșterea presiunii cu o unitate, la temperatură și compoziție constante.

- în condiții izoterme și izobare ($T = \text{const.}$ și $p = \text{const.}$) ecuația (V.57) se reduce la:

$$\delta Q_{T,p} = h_{T,p} \cdot d\xi \quad \text{unde} \quad h_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (\text{V.62})$$

$$\text{de unde} \quad h_{T,p} = \left(\frac{\delta Q}{d\xi} \right)_{T,p} \quad (\text{V.63})$$

Termenul $h_{T,p}$ se numește **efect termic diferențial al reacției** și este energia care se degajă sau care se absoarbe sub formă de căldură când reacția a avansat cu $d\xi$. Deci, entalpia sistemului se modifică datorită schimbului de căldură dintre sistem și mediu.

Între capacitatea calorică la $V = \text{const.}$ ($C_{V,\xi}$ sau C_V) și capacitatea calorică la $p = \text{const.}$ ($C_{p,\xi}$ sau C_p) există relații de interconversie, în funcție de natura substanței din sistem:

- pentru un gaz ideal: $C_p - C_V = R \quad (\text{V.64})$

Relația (V.64) este cunoscută și sub numele de relația lui Mayer și este valabilă pentru un sistem ce conține un singur gaz.

- pentru un amestec de gaze perfecte: $C_p - C_V = n \cdot R \quad (\text{V.64})$

5. TERMOCHIMIE

Termochimia este un capitol special al termodinamicii chimice, care se constituie ca o aplicare a principiului I al termodinamicii la sistemele în care se petrec reacții chimice.

Termochimia se ocupă cu evaluarea cantitativă (calcularea și măsurarea) a efectului termic (căldura) care însoțește reacția chimică precum și cu variația acestuia cu temperatura.

5.1. Căldura de reacție

Substanțele care participă la o reacție chimică se caracterizează printr-un anumit conținut de energie, exprimat prin energia lor internă (U) și entalpia lor (H).

În cursul reacției chimice, cele două funcții de stare (U și H) se modifică. Acest lucru se datorează faptului că în timpul reacției se rup o serie de legături chimice din moleculele reactante și se formează noi legături chimice în moleculele produșilor de reacție, fapt ce implică absorbția sau eliberarea unei cantități de energie de către sistem.

*Diferența dintre energia consumată la ruperea unor legături chimice și energia degajată la formarea de noi legături chimice din moleculele substanțelor participante la o reacție chimică, reprezintă **efectul termic** sau **căldura de reacție** care însoțește reacția respectivă.*

Efectul termic sau căldura de reacție pentru o reacție oarecare se poate determina fie experimental (prin măsurători calorimetrice), fie prin calcul (folosind anumite expresii matematice, după cum se va arăta în continuare).

În capitolele anterioare s-a demonstrat că efectul termic al unei reacții chimice se poate defini în funcție de condițiile în care se desfășoară reacția, respectiv:

- **în condiții izocore și izoterme** ($V = \text{ct.}$ și $T = \text{ct.}$): $Q_V = \Delta U$

Deci, cantitatea de căldură schimbată de sistem cu mediul exterior, în timpul unei reacții chimice, se numește căldură de reacție la $V = \text{ct.}$ sau energie de reacție, și se notează cu ΔU .

- **în condiții izobare și izoterme** ($p = \text{ct.}$ și $T = \text{ct.}$): $Q_p = \Delta H$

Deci, cantitatea de căldură schimbată de sistem cu mediul exterior, în timpul unei reacții chimice, se numește **căldură de reacție** la $p = \text{ct.}$ sau **entalpie de reacție**, și se notează cu ΔH . Ea se utilizează cel mai frecvent deoarece reacțiile chimice au loc de obicei în aceste condiții.

Între căldura de reacție la $V = \text{ct.}$ (respectiv, ΔU) și căldura de reacție la $p = \text{ct.}$ (respectiv, ΔH) există relația :

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (\text{V.66})$$

unde ΔV este variația de volum, iar mărimea $p \cdot \Delta V$ reprezintă lucrul produs de sistem când reacția are loc la presiune constantă. Implicația termenului $p \cdot \Delta V$ în relația (V.66) depinde de natura substanței:

- dacă la reacție participă doar substanțe solide sau lichide, atunci variația de volum, ΔV , este foarte mică și deci termenul $p \cdot \Delta V$ se poate neglija. În acest caz $\Delta H = \Delta U$.

- dacă la reacție participă gaze și are loc o variație a numărului de moli de componente gazoase din reacție, atunci diferența dintre ΔH și ΔU devine considerabilă:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot p \cdot V \quad (\text{V.67})$$

$$\text{sau} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \quad (\text{V.68})$$

unde: Δn = variația numărului de moli de gaze din reacție; reprezintă diferența dintre numărul de moli de gaze produse și numărul de moli de gaze reactante ($\Delta n = \sum n_p - \sum n_r$);

$\Delta n \cdot V = \Delta V$ = variația totală a volumului sistemului.

În cazul reacțiilor în fază gazoasă, ce decurg fără variația numărului de moli ($\Delta n = 0$), rezultă că $\Delta H = \Delta U$.

Efectul termic care însoțește o reacție chimică poate permite clasificarea reacțiilor chimice și stabilirea, uneori, a spontaneității procesului. Astfel, există:

- **reacții exoterme** (spontane): în acest caz sistemul cedează (pierde) căldură mediului exterior, deci:

$$Q_V < 0 \quad \text{și} \quad \Delta U < 0 \quad \text{la} \quad V, T = \text{ct.} \quad (\text{V.69})$$

$$\text{sau} \quad Q_p < 0 \quad \text{și} \quad \Delta H < 0 \quad \text{la} \quad p, T = \text{ct.} \quad (\text{V.70})$$

- **reacții endoterme** (nespontane): în acest caz sistemul primește (consumă) căldură din mediul exterior, deci:

$$Q_V > 0 \quad \text{și} \quad \Delta U > 0 \quad \text{la} \quad V, T = \text{ct.} \quad (\text{V.71})$$

$$\text{sau} \quad Q_p > 0 \quad \text{și} \quad \Delta H > 0 \quad \text{la} \quad p, T = \text{ct.} \quad (\text{V.72})$$

Pentru stabilirea corectă a efectelor care însoțesc reacțiile chimice, s-a introdus noțiunea de **stare standard**: substanțele în stare standard se găsesc în stare pură și în starea de agregare cea mai stabilă, la $T_0 = 298 \text{ K}$ (25°C) și $p_0 = 1 \text{ atm}$.

Deci, se poate defini **efectul standard de reacție**, care în condiții de p și T constante se numește **entalpie standard de reacție**, $\Delta_r H_{298}^0$:

Efectul standard de reacție reprezintă efectul termic al unei reacții (care se realizează între substanțe în stare standard) când reacționează un număr de moli de substanțe egal cu coeficienții stoechiometrici ai reacției.

În termeni foarte generali, efectul termic (entalpia) de reacție se poate calcula cu relația:

$$\Delta_r H = \sum v_p \cdot \Delta H_p - \sum v_r \cdot \Delta H_r \quad (V.73)$$

unde: v_p, v_r = coeficienții stoechiometrici ai produșilor de reacție, respectiv ai reactanților;
 $\Delta H_p, \Delta H_r$ = entalpiile produșilor, respectiv ale reactanților.

După tipul de reacție sau de proces fizico - chimic care are loc, efectul termic care însoțește procesul capătă o denumire specială, și anume:

- căldură (entalpie) standard de formare, $\Delta_f H^0_{298}$;
- căldură (entalpie) standard de combustie (ardere), $\Delta_c H^0_{298}$;
- căldură (entalpie) standard de descompunere, $\Delta_d H^0_{298}$;
- căldură (entalpie) standard de neutralizare, $\Delta_n H^0_{298}$ etc.

5.1.1. Căldura (entalpia) standard de formare ($\Delta_f H^0_{298}$)

Căldura (entalpia) standard de formare a unui compus reprezintă căldura care se degajă sau care se absoarbe la formarea unui mol de compus din elementele componente, în condițiile standard considerate.

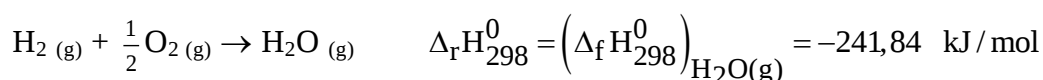
Prin convenție:

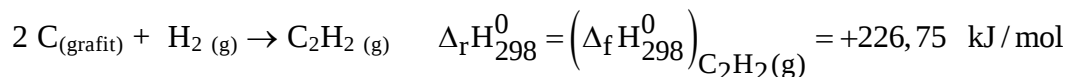
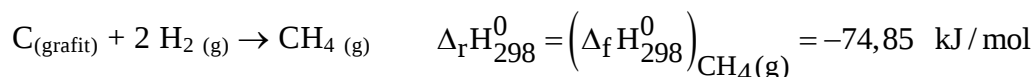
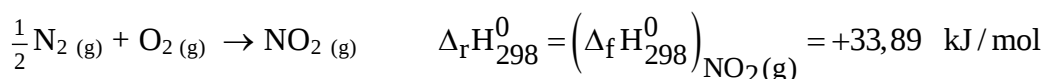
- pentru elemente și substanțe elementare $\Delta_f H^0_{298} = 0$;
- pentru substanțele compuse valorile entalpiei standard de formare sunt tabelate (Tabelul V.1) și au valori fie pozitive, fie negative.

Tabelul V.1. Călduri (entalpii) standard de formare pentru unii compuși chimici

Substanța	$\Delta_f H^0_{298}$ (kJ/mol)	Substanța	$\Delta_f H^0_{298}$ (kJ/mol)	Substanța	$\Delta_f H^0_{298}$ (kJ/mol)
H ₂ O (g)	- 241, 84	NO (g)	+ 90,37	metan CH ₄ (g)	- 74,85
H ₂ O (ℓ)	- 285,84	NO ₂ (g)	+ 33,89	etan C ₂ H ₆ (g)	- 84,67
H ₂ O (s)	- 291,85	NaCl (s)	- 410,9	etenă C ₂ H ₄ (g)	+ 52,28
CO (g)	- 110,5	H ₂ SO ₄ (ℓ)	- 811,3	acetilenă C ₂ H ₂ (g)	+ 226,75
CO ₂ (g)	- 393,51	NaOH (s)	- 426,6	benzen C ₆ H ₆ (ℓ)	+ 49,04

În cele ce urmează se prezintă câteva reacții de formare ale unor compuși din elementele corespunzătoare, însoțite fiecare de căldura (entalpia) standard de formare a compusului respectiv:





În general, pentru o reacție oarecare, se poate calcula căldura (entalpia) standard de reacție $\Delta_{\text{r}} H_{298}^0$, dacă se cunosc entalpiile standard de formare ale substanțelor participante la reacție:

$$\Delta_{\text{r}} H_{298}^0 = \sum v_{\text{p}} \cdot \left(\Delta_{\text{f}} H_{298}^0 \right)_{\text{p}} - \sum v_{\text{r}} \cdot \left(\Delta_{\text{f}} H_{298}^0 \right)_{\text{r}} \quad (\text{V.74})$$

unde: v_{p} , v_{r} = coeficienții stoechiometrici ai produșilor de reacție, respectiv ai reactanților;
 $(\Delta_{\text{f}} H_{298}^0)_{\text{p}}$, $(\Delta_{\text{f}} H_{298}^0)_{\text{r}}$ = entalpiile standard de formare ale produșilor de reacție, respectiv ale reactanților.

Prin urmare, cunoscând entalpiile standard de formare se pot calcula:

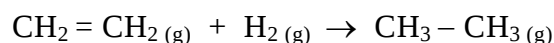
- căldura (entalpia) standard de reacție a oricărei reacții chimice;
- entalpia standard de formare a unei substanțe care participă la reacție, dacă se cunoaște căldura de reacție.

Exemplu de calcul:

Să se calculeze căldura (entalpia) standard de reacție pentru reacția de hidrogenare a etenei ce conduce la formarea de etan. Se vor folosi datele din Tabelul V.1.

Rezolvare:

Reacția chimică este:



Căldura (entalpia) standard de reacție se calculează folosind relația (V.71). Deci:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}} H_{298}^0 &= \left[1 \cdot \left(\Delta_{\text{f}} H_{298}^0 \right)_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})} \right] - \left[1 \cdot \left(\Delta_{\text{f}} H_{298}^0 \right)_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})} + 1 \cdot \left(\Delta_{\text{f}} H_{298}^0 \right)_{\text{H}_2(\text{g})} \right] = \\ &= [(-84,67)] - [(+52,28) + 0] = -136,95 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Deoarece $\Delta H < 0$, reacția de hidrogenare a etenei este exotermă.

5.1.2. Căldura (entalpia) standard de combustie ($\Delta_c H_{298}^0$)

Căldura (entalpia) standard de combustie reprezintă căldura care se degajă la arderea completă a unui mol de substanță combustibilă, până la formarea de oxizi superiori stabili, în condiții standard.

Căldura de combustie se poate determina:

- experimental, cu ajutorul bombei calorimetrice (la $V = \text{ct.}$),
- prin calcul, cunoscând entalpiile standard de formare ale compuşilor participanți la reacție:

$$\Delta_c H_{298}^0 = \sum \nu_p \cdot (\Delta_f H_{298}^0)_p - \sum \nu_r \cdot (\Delta_f H_{298}^0)_r \quad (\text{V.75})$$

Cunoașterea entalpiilor de combustie ale unor substanțe este utilă pentru:

- calcularea entalpiei de reacție:

$$\Delta_r H_{298}^0 = - \sum \nu_i \cdot (\Delta_c H_{298}^0)_i \quad (\text{V.76})$$

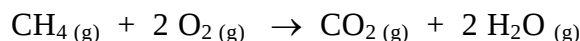
- calcularea entalpiei de formare a unui compus pentru care determinările experimentale nu sunt posibile.

Exemplu de calcul:

Să se calculeze căldura standard de reacție în condiții izobare și respectiv, în condiții izocore, pentru reacția de ardere a metanului. Se vor folosi entalpiile de formare standard din Tabelul V.1.

Rezolvare:

Reacția chimică este:



- a) **în condiții izobare** ($p = \text{ct.}$) se calculează entalpia de reacție folosind relația (V.74):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \left[1 \cdot (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{CO}_2(\text{g})} + 2 \cdot (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} \right] - \left[1 \cdot (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{CH}_4(\text{g})} + 2 \cdot (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{O}_2(\text{g})} \right] = \\ &= [(-393,51) + 2 \cdot (-241,84)] - [(-74,85) + 2 \cdot 0] = -802,34 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Deci, reacția de ardere a metanului este puternic exotermă ($\Delta H < 0$).

- b) **în condiții izocore** ($V = \text{ct.}$): se calculează energia de reacție folosind ecuația (V.68):

$$\Delta_r U_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - \Delta n \cdot R \cdot T = \Delta_r H_{298}^0 = -802,34 \text{ kJ}$$

pentru că $\Delta n = \sum \nu_p - \sum \nu_r = (1 + 2) - (1 + 2) = 0$

Deci, dacă reacția are loc în condiții izocore (așa sunt procesele de ardere ale combustibililor în cilindrii motoarelor termice, și care sunt procese de explozie) căldura de

reacție este tot $-802,34$ kJ. Prin urmare, căldura de ardere a metanului la $p = \text{ct.}$ este egală cu căldura de ardere la $V = \text{ct.}$

Practic, reacțiile de ardere se utilizează pentru obținerea căldurii, care poate fi folosită ca atare (în termoficare, în producerea reacțiilor endoterme etc.) sau transformată în lucru mecanic (în motoarele termice), în energie electrică (în termocentrale) etc.

Substanțele care ard se numesc **combustibili** (la motoare se numesc carburanți), iar substanțele care întrețin arderea se numesc **comburanți** (de ex.: O_2 , aerul etc.).

La un combustibil se poate defini **puterea calorică** (P), ea reprezentând cantitatea de căldură rezultată la arderea totală a unității de masă (pentru combustibilii solizi și lichizi) sau de volum (pentru combustibilii gazoși) de combustibil, în condiții standard de temperatură și presiune. Se exprimă în următoarele unități de măsură:

- pentru combustibilii solizi și lichizi: $[P] = \text{kJ} / \text{kg}$
- pentru combustibilii gazoși: $[P] = \text{kJ} / \text{m}^3$

Indiferent de starea de agregare și de natura combustibilului, se deosebesc două tipuri de puteri calorice, în funcție de starea de agregare a apei rezultate:

- **puterea calorică inferioară**, P_i , când apa rezultată este în stare gazoasă;
- **puterea calorică superioară**, P_s , când apa rezultată este în stare lichidă.

Totdeauna $P_s > P_i$, iar diferența $(P_s - P_i)$ reprezintă căldura de condensare a apei (vezi cap. X.1.1.2).

5.2. Legile termochimiei

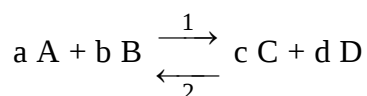
Legile termochimiei stabilesc regularitățile urmate de efectele termice ale reacțiilor chimice și se fundamentează pe principiul I al termodinamicii.

Aceste legi permit calcularea căldurii de reacție pentru orice reacție chimică.

5.2.1. Legea Lavoisier - Laplace

Efectul termic care însoțește o reacție directă este egal și de semn contrar cu efectul termic care însoțește reacția inversă.

Astfel, dacă se consideră reacția generală:



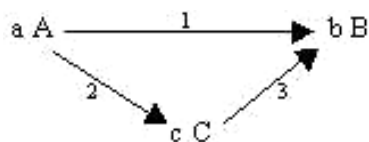
atunci: $(\Delta_r H_{298}^0)_1 = - (\Delta_r H_{298}^0)_2$ (V.77)

5.2.2. Legea lui Hess

Efectul termic al unei reacții este independent de numărul de etape intermediare prin care trece reacția, fiind funcție doar de starea inițială și starea finală ale procesului.

Dacă o reacție chimică se desfășoară direct sau poate trece prin mai multe etape, atunci efectul termic al reacției directe este egal cu suma efectelor termice ale etapelor intermediare.

Astfel, dacă se consideră schema de reacții:



atunci:
$$\Delta_r H_{298})_1 = (\Delta_r H_{298}^0)_2 + (\Delta_r H_{298}^0)_3 \quad (V.78)$$

Ca o consecință a principiului I al termodinamicii, legea lui Hess arată că energia internă și entalpia unui sistem nu depind de drumul urmat de sistem în cursul unui proces chimic, ci doar de starea inițială și starea finală ale procesului.

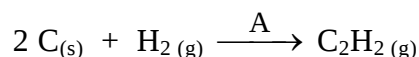
Practic, legea lui Hess permite operarea matematică a ecuațiilor termodinamice (a reacțiilor chimice) în mod identic ca și ecuațiile algebrice.

Legea lui Hess are aplicații multiple în termochimie și cu ajutorul ei se pot rezolva o serie de aspecte, precum:

- calcularea efectelor termice ale unor reacții ce nu se pot obține experimental, prin metoda calorimetrică;
- calcularea căldurilor de formare, de combustie ale unor substanțe etc.

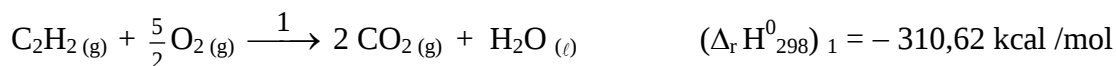
Exemplu de calcul:

Să se calculeze efectul termic al reacției de formare a acetilenei din elemente:



cunoscând efectele termice pentru următoarele reacții:

1) reacția de ardere a acetilenei:



2) reacția de formare a dioxidului de carbon:



3) reacția de formare a apei:



Rezolvare

Ecuatia reacției (A) se obține folosind ecuațiile reacțiilor (1), (2) și (3) astfel:

$$(A) = 2 \cdot (2) + (3) - (1)$$

$$\begin{aligned} \text{deci: } (\Delta_f H_{298}^0)_{C_2H_2(g)}^{(A)} &= 2 \cdot (\Delta_f H_{298}^0)_{(2)} + [\Delta_f H_{298}^0]_{(3)} - (\Delta_f H_{298}^0)_{(1)} = \\ &= 2 \cdot (-94,05) + (-68,32) - (-310,62) = + 54,2 \text{ kcal / mol} \end{aligned}$$

Cum $\Delta H > 0$ rezultă că reacția de formare a acetilenei din elemente este un proces endoterm.

5.2.3. Legea lui Kirchhoff

Această lege permite calcularea entalpiei de reacție la **orice** temperatură, nu doar la $T_0 = 298 \text{ K}$, dacă se cunoaște valoarea entalpiei standard de reacție ($\Delta_r H_{298}^0$):

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 \cdot dT \quad (V.79)$$

unde: C_p^0 = capacitatea calorică la $p = \text{const.}$ (respectiv $p_0 = 1 \text{ atm}$) și $T = \text{const.}$;

ΔC_p^0 = coeficientul de temperatură al entalpiei de reacție. El este egal cu diferența dintre capacitățile calorice ale produșilor de reacție și capacitățile calorice ale reactanților:

$$\Delta C_p^0 = (\sum \nu \cdot C_p^0)_{\text{prod}} - (\sum \nu \cdot C_p^0)_{\text{react}}$$

ν_{prod} , ν_{react} = coeficienții stoechiometrici ai produșilor de reacție, respectiv reactanților.

Capacitatea calorică depinde de temperatură, $C_p^0 = f(T)$, iar această dependență este redată sub forma unui polinom de tipul:

$$C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \dots \quad (V.80)$$

unde: $a, b, c \dots$ = constante tabelate.

Prin urmare, variația ΔC_p^0 este redată printr-un polinom analog:

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \dots \quad (V.81)$$

unde: $\Delta a, \Delta b, \Delta c \dots$ = variațiile stoechiometrice ale constantelor $a, b, c \dots$

Înlocuind relația (V.81) în ecuația (V.79) se obține o nouă ecuație a legii lui Kirchhoff:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T^3 - 298^3) + \dots \quad (V.82)$$

Polinoamele care redau variația ΔC_p^0 în funcție de temperatură pentru orice substanță se găsesc tabelate.

5.3. Calorimetrie

Calorimetria este un capitol al termochimiei care se ocupă cu elaborarea metodelor de măsurare a căldurii și a coeficienților calorici.

Majoritatea proceselor fizice și chimice sunt însoțite de degajare sau absorbție de căldură, deci sunt procese exoterme sau endoterme. Determinarea acestor variații ale energiei termice se realizează de obicei în două moduri, respectiv, prin calcule sau prin experimente:

- *metodele de calcul* (vezi paragrafele anterioare) se bazează pe cunoașterea valorilor căldurilor de formare sau ale căldurilor de combustie pentru participanții la o reacție, precum și ale energiilor de legătură corespunzătoare;
- *metodele experimentale*, de determinare directă a efectelor calorice reale care însoțesc procesele chimice sau fizice, se realizează prin **măsurători calorimetrice**.

5.3.1. Coeficienți calorici

Atunci când un sistem termodinamic schimbă căldură cu mediul înconjurător, acesta își modifică temperatura. Între căldura schimbată de sistem cu mediul înconjurător și variația temperaturii sale există o dependență determinată de natura sistemului și de condițiile fizice în care are loc schimbul de căldură (de ex., la presiune constantă, la volum constant etc.).

*Mărimile care stabilesc o legătură cantitativă între căldura Q primită sau cedată de un sistem termodinamic și variația temperaturii sale, ΔT , se numesc **coeficienți calorici**.*

Din această categorie fac parte: capacitatea calorică (C), căldura specifică (c) și căldura molară (C_m).

a) Capacitatea calorică (sau capacitate termică):

Este un coeficient caloric determinant pentru *fiecare sistem* în parte, ce permite caracterizarea acestuia în procesele de încălzire ÷ răcire.

Capacitatea calorică (termică), C (în J/K), a unui sistem termodinamic de masă cunoscută (m), în intervalul de temperatură ΔT , este o mărime fizică numeric egală cu cantitatea de căldură primită (cedată) de sistem pentru a-și crește (micșora) temperatura cu un grad, în intervalul dat de temperatură $T_1 \div T_2$.

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (V.83)$$

Capacitatea calorică depinde atât de masa sistemului, cât și de natura substanței (substanțelor) din care este format, prin urmare este o *caracteristică termică a sistemelor*.

În cazul lichidelor și a gazelor, capacitatea calorică depinde de temperatură după ecuații de tipul:

$$C = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T^2 \quad (\text{V.84})$$

sau
$$C = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} \quad (\text{V.85})$$

unde valorile constantelor α , β , γ , a , b și c sunt tabelate pentru multe substanțe, pe intervale de temperatură.

Pentru substanțe solide, la temperaturi medii și mari, capacitatea calorică practic nu depinde de temperatură, în schimb, la temperaturi mici, apropiate de 0 K, această dependență este de forma:

$$C = a \cdot T^3 \quad (\text{V.86})$$

Relația de definiție (V.83) permite calculul căldurii absorbite sau cedate de un sistem prin încălzire, respectiv prin răcire, dacă se cunoaște capacitatea sa calorică și intervalul de temperatură corespunzător:

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (\text{V.87})$$

Relația (V.87) este de obicei utilizată pentru calcularea căldurii absorbite (cedate) de un sistem neomogen pentru care s-a determinat în prealabil capacitatea calorică prin măsurători calorimetrice.

b) Căldura specifică (sau capacitate calorică masică):

Este o mărime utilizată pentru a caracteriza *proprietățile termice ale substanței* din care este format sistemul considerat omogen.

Căldura specifică (sau capacitate calorică masică), c (în J/kg·K), reprezintă cantitatea de căldură necesară unui sistem cu masa egală cu unitatea pentru a-i crește temperatura cu un grad.

sau

Căldura specifică (sau capacitate calorică masică), c (în J/kg·K), a unei substanțe reprezintă căldura necesară pentru a crește, prin încălzire (sau a micșora, prin răcire) temperatura unității de masă din acea substanță cu un grad.

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} = \frac{Q}{m \cdot (T_2 - T_1)} = \frac{C}{m} \quad (\text{V.88})$$

Ținând cont de relația (V.88), căldura necesară încălzirii unei mase m de substanță cu ΔT grade se poate exprima astfel:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1) \quad (\text{V.89})$$

Această relație (V.89) se utilizează în scopul calculării căldurii Q absorbite (cedate) pentru încălzirea (răcirea) unei mase m dintr-o substanță dată cu ΔT .

Căldura specifică a unei substanțe depinde de *starea ei de agregare*, având valori diferite (vezi Tabelul V.2) pentru fiecare stare în parte. De asemenea, căldura specifică a unei substanțe, într-o anumită stare fizică, depinde ușor de *temperatura* în jurul căreia este măsurată. Pentru gaze, căldura specifică depinde și de *modul cum este realizată încălzirea (răcirea)*, respectiv la volum constant (c_v) sau la presiune constantă (c_p). În schimb, la solide și lichide $c_v = c_p$ deoarece acestea sunt incompresibile, în principiu.

Tabelul V.2. Călduri specifice pentru unele substanțe

Substanța	c (J/kg·K)	T (°C)	Substanța	c (J/kg·K)	T (°C)
H ₂ O (g)	2010	20	Zn	390	0
H ₂ O (ℓ)	4185	0	Ni	460	15 – 100
H ₂ O (s)	2000	– 20	Cu	390	15 – 100
alcool etilic, C ₂ H ₅ – OH	2430	20	Fe	470	18 – 100
amoniac, NH ₃	4710	20	Al	910	17 – 100

c) Căldura molară (sau capacitate calorică molară):

Din cele prezentate anterior rezultă că valorile căldurilor specifice ale substanțelor, la presiune atmosferică normală, variază mult de la un material la altul. O situație diferită apare însă când se compară probe de materiale diferite care conțin același număr de particule, ducând la definirea căldurii molare.

Căldura molară (sau capacitate calorică molară), C_m (în J/mol·K), a unei substanțe reprezintă căldura necesară unui mol de substanță pentru a-i crește temperatura cu un grad.

$$C_m = \frac{Q}{n \cdot \Delta T} = \frac{Q}{\frac{m}{M} \cdot \Delta T} = \frac{C}{n} = c \cdot M \quad (\text{V.90})$$

unde n este numărul de moli din cantitatea m de substanță dată, iar M este masa molară a substanței respective.

Căldurile molare ale solidelor variază cu *temperatura*, tinzând spre zero atunci când $T \rightarrow 0$ K.

La gaze, căldura molară depinde de *tipul transformării* în care se realizează procesul termodinamic. Astfel, se definește căldura molară la volum constant, C_{mV} (sau, mai simplu,

C_V), pentru o transformare izocoră și căldura molară la presiune constantă, C_{mP} (sau, mai simplu, C_P), pentru o transformare izobară (vezi paragrafele V.4.3 și V.5.2.3). Relația Robert – Mayer face legătura între căldurile molare ale aceluiași gaz:

$$C_P - C_V = R \quad (V.91)$$

unde R este constanta generală a gazelor.

Tabelul V.3. Capacitatea calorică molară în condiții standard ($p = 1 \text{ atm}$ și 298 K)

Substanța	C_P (J/mol·K)	Substanța	C_P (J/mol·K)
H ₂ O (g)	33,56	FeSO ₄ (s)	100,54
H ₂ O (ℓ)	75,31	ZnSO ₄ (s)	97,35
H ₂ SO ₄ (ℓ)	137,57	CaO (s)	42,80
HCl (g)	29,16	CuO (s)	44,78
HNO ₃ (ℓ)	109,87	FeO (s)	48,12
H ₂ (g)	28,83	Fe (s)	25,23
O ₂ (g)	21,90	Zn (s)	25,48
N ₂ (g)	29,10	Pb (s)	26,82
NaOH (s)	59,66	metan, CH ₄ (g)	35,79
Ca(OH) ₂ (s)	87,50	alcool etilic, C ₂ H ₅ – OH (ℓ)	73,60

Valorile capacităților termice se pot determina experimental prin măsurători calorimetrice sau, pentru gaze ideale și solide cristaline, se pot calcula pe baza relației de aditivitate:

$$C = \sum n_i \cdot C_{m_i} \quad (V.92)$$

unde n_i reprezintă numărul de moli din componentul “i”, iar C_{m_i} este capacitatea calorică molară a componentului “i” din sistem, la presiune constantă.

5.3.2. Elemente de calorimetrie

Determinarea experimentală a efectului termic (a căldurii) ce însoțește un proces termodinamic precum și a mărimilor termice caracteristice corpurilor și substanțelor (capacități calorice, călduri specifice, călduri molare) reprezintă obiectul de studiu al **calorimetriei**.

Experimentele calorimetrice au ca scop măsurarea variațiilor de energie internă (ΔU) sau de entalpie (ΔH) care însoțesc trecerea sistemului de la o stare la alta, precum sunt: încălzirea sistemului (în absența transformărilor de fază sau a reacțiilor chimice), tranziția de fază a sistemului (topire, solidificare, vaporizare etc.), producerea unor reacții chimice în sistem, producerea unor procese fizico-chimice în sistem (absorbție, adsorbție etc.) etc. Deci, prin măsurători calorimetrice se pot determina: căldura de reacție, căldura de amestecare, căldura de vaporizare, căldura de adsorbție etc.

Cunoașterea cât mai precisă a acestor efecte termice stă la baza optimizării proiectării unor procese industriale, precum și a obținerii unor informații importante privind structura moleculară.

Măsurătorile calorimetrice se efectuează în incinte izolatoare termice, numite **calorimetre**, care împiedică pe cât posibil schimburile de căldură cu exteriorul. În prezent există diverse tipuri de calorimetre, iar clasificarea lor se poate face după mai multe criterii. Cel mai important criteriu de clasificare este cel al conductibilității termice a pereților sau a schimbului de căldură dintre calorimetru și mediul exterior. Din acest punct de vedere se deosebesc:

- *calorimetre neizoterme* (calorimetre cu mantale termostatare sau adiabatică; calorimetrul Berthelot – Mahler – Parr sau bomba calorimetrică etc);
- *calorimetre izoterme* (calorimetrul cu gheață; calorimetrul Junkers; calorimetrul cu compensare electrică etc.).

O altă clasificare a calorimetrelor este în funcție de condițiile în care se desfășoară procesul chimic studiat:

- *calorimetre la volum constant* (bomba calorimetrică): în acest caz reacția chimică (de obicei reacții de ardere sau reacții explozive) are loc într-un vas rezistent, al cărui volum nu se modifică;
- *calorimetre la presiune constantă* cu ajutorul cărora se măsoară variația de entalpie a unei reacții ce se produce în soluție, în timp ce presiunea rămâne constantă.

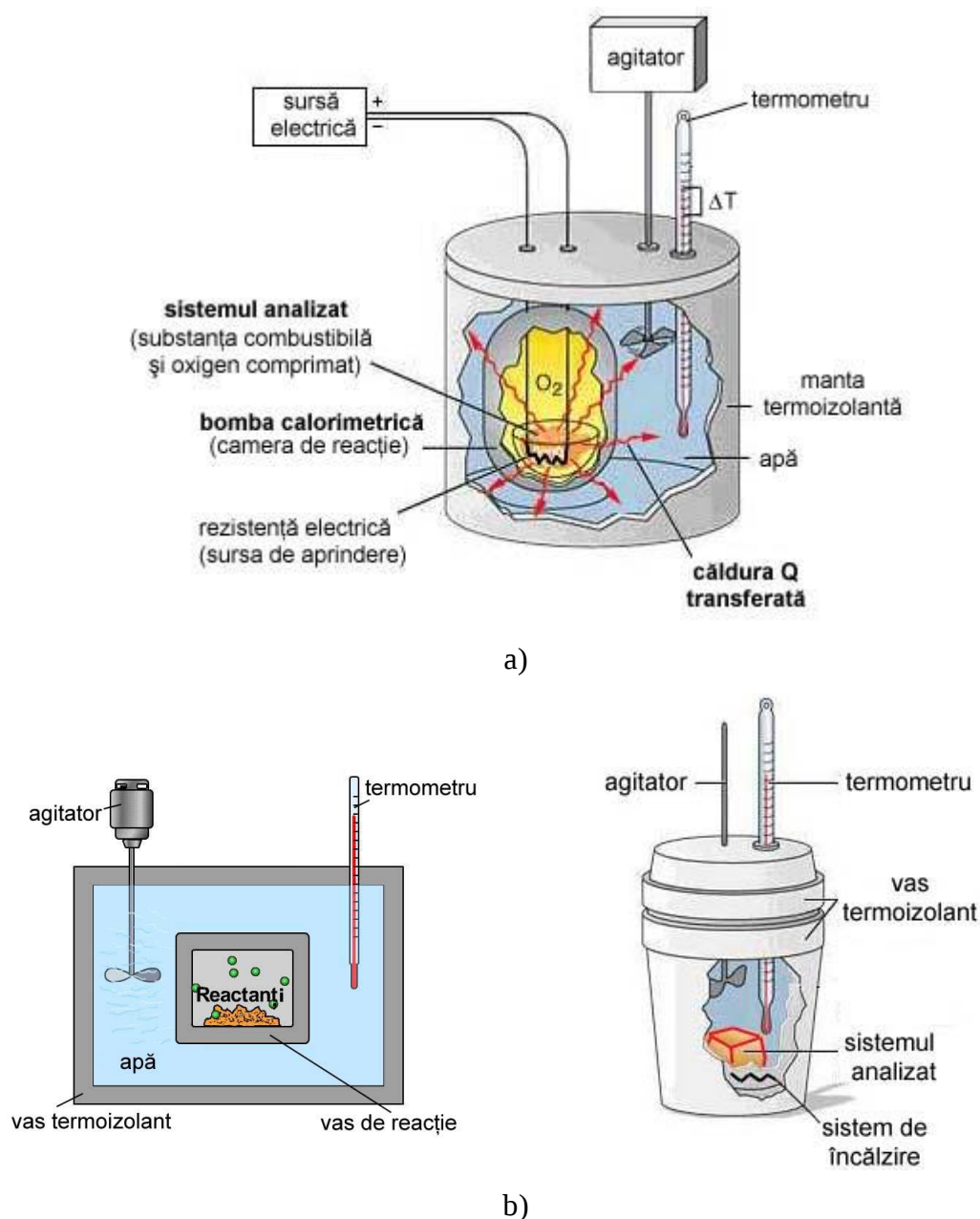


Figura V.2. Calorimetre: a) la volum constant; b) la presiune constantă

În principiu, un calorimetru este alcătuit din următoarele piese: un vas calorimetric (vas Dewar) cu pereți dubli pentru mișorarea transferului de căldură prin pereți (în care se introduce sistemul care trebuie studiat), termometru, sistem de încălzire controlată și un agitator pentru uniformizarea temperaturii.

La baza măsurărilor calorimetrice stau principiile zero (principiul echilibrului termic) și I (principiul conservării energiei) ale termodinamicii, aplicate sistemelor izolate adiabatic, de unde derivă **principiile calorimetriei**:

- 1) Două corpuri cu temperaturi diferite, care formează un sistem izolat, schimbă căldură între ele până ajung la un echilibru termic;
- 2) Căldura necesară ridicării temperaturii unui corp cu ΔT este egală cu căldura cedată de același corp la scăderea temperaturii acestuia tot cu ΔT ;
- 3) Corpul cu temperatura inițială mai mare cedează de la sine căldură corpului care are temperatură inițială mai mică, încât căldura cedată Q_c este egală cu căldura primită Q_p :

$$|Q_c| = Q_p \quad (V.93)$$

Această ecuație poartă numele de *ecuație calorimetrică*.

Calculul calorimetric:

Se consideră că ansamblul calorimetric folosit în determinarea calorimetrică este format din următoarele componente: sistemul de analizat (format dintr-o substanță sau un ansamblu de substanțe) și calorimetrul propriu-zis (format din vasul calorimetric, agitator, încălzitor și termometru). Fiecare componentă are o anumită masă (m_i) și o anumită capacitate calorică (C_i) sau căldură specifică (c_i).

Determinarea cantității de căldură degajată sau absorbită într-un proces dat, prin măsurători calorimetrice, se bazează pe relația:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C \cdot dT = \int_{T_i}^{T_f} \left(\sum m_i \cdot c_i \right) \cdot dT \quad (V.94)$$

unde: T_i, T_f = temperaturile inițială și finală măsurate cu ajutorul termometrului;

m_i = masa componentului “i” din ansamblul calorimetric;

c_i = căldura specifică a componentului “i” din ansamblul calorimetric;

C = capacitatea calorică totală a ansamblului calorimetric:

$$C = C_{\text{sistem}} + C_{\text{calorimetru}} \quad (V.95)$$

sau $C = C_{\text{sistem}} + (C_{\text{vas}} + C_{\text{agitator}} + C_{\text{termometru}} + C_{\text{încălzitor}})$

$C_{\text{calorimetru}}$ = capacitatea calorică a tuturor părților componente ale calorimetrului;

se mai numește și *constantă calorimetrului* (valoarea ei este de obicei cunoscută);

C_{sistem} = capacitatea calorică a sistemului de analizat.

Pentru domenii mici de temperatură, prin integrarea relației (V.94) se obține:

$$Q = C \cdot \Delta T = \sum (m_i \cdot c_i) \cdot \Delta T \quad (V.96)$$

relație care, în condiții izobare ($p = \text{const.}$), devine:

$$Q_p = \Delta H = C_p \cdot \Delta T = \sum (m_i \cdot c_{p_i}) \cdot \Delta T \quad (V.97)$$

Conform ecuației (V.97) rezultă că, pentru determinarea cantității de căldură care se absoarbe sau se degajă într-un proces care are loc la $p = \text{const.}$, este necesară cunoașterea valorii capacității calorice și a variației de temperatură care însoțește procesul respectiv.

Relația (V.97) permite calculul capacității calorice C_p dacă în calorimetru se realizează un proces energetic al cărui efect termic (Q_p) este cunoscut.

Exemplu:

Se consideră un calorimetru (a cărui constantă, $C_{\text{calorimetru}}$, este cunoscută) prevăzut cu termometru și agitator, în care există o cantitate m_1 de apă rece cu temperatura T_1 . În apa din calorimetru se introduce o substanță solidă în cantitate m_2 și cu temperatura T_2 (unde $T_2 > T_1$). Se închide ermetic vasul, se agită ușor pentru omogenizarea temperaturii, iar când mercurul termometrului nu mai urcă se citește temperatura de echilibru T_{ech} .

Căldura cedată de substanța solidă (Q_C) în timpul răcirii ei de la temperatura T_2 până la temperatura de echilibru T_{ech} se calculează cu relația:

$$|Q_C| = m_2 \cdot c_{\text{substanță}} \cdot (T_2 - T_{\text{ech}})$$

Căldura primită de apa rece și de calorimetru (Q_p) în timpul încălzirii de la temperatura T_1 până la temperatura de echilibru T_{ech} se determină astfel:

$$Q_p = Q_{\text{apă}} + Q_{\text{calorimetru}} = (m_1 \cdot c_{\text{apă}} + C_{\text{calorimetru}}) \cdot (T_{\text{ech}} - T_1)$$

unde: $C_{\text{calorimetru}}$ = capacitatea calorică a calorimetrului (se știe);

$c_{\text{apă}}$ = căldura specifică a apei (este tabelată).

În cazul de față, ecuația calorimetrică ce descrie procesul este:

$$|Q_C| = Q_p$$

respectiv:

$$m_2 \cdot c_{\text{substanță}} \cdot (T_2 - T_{\text{ech}}) = (m_1 \cdot c_{\text{apă}} + C_{\text{calorimetru}}) \cdot (T_{\text{ech}} - T_1)$$

de unde se poate calcula căldura specifică a substanței ($c_{\text{substanță}}$):

$$c_{\text{substanță}} = \frac{(m_1 \cdot c_{\text{apă}} + C_{\text{calorimetru}}) \cdot (T_{\text{ech}} - T_1)}{m_2 \cdot (T_2 - T_{\text{ech}})}$$

6. Principiul II al termodinamicii

Istoria principiului II al termodinamicii este una dintre cele mai fascinante aventuri ale științei, care a generat nenumărate paradoxuri, controverse și predicții tulburătoare (de exemplu, problema morții termice a Universului).

Această pasionantă aventură a început cu prima revoluție tehnico - științifică, respectiv crearea mașinii cu abur și preocupările legate de îmbunătățirea randamentului acesteia (S. Carnot, 1824), generând cercetări ce s-au desfășurat pe un fundal din ce în ce mai larg și mai profund.

Principiul II al termodinamicii se deosebește fundamental de principiul I, deoarece el stabilește **sensul** de desfășurare al proceselor fizice sau chimice, precum și **stările de echilibru** atinse de sistemele termodinamice. El stabilește care funcții de stare devin maxime sau minime atunci când echilibrul este atins, și deci, valorile acestor funcții se constituie în criterii de indicare a stării de echilibru.

Principiul II al termodinamicii furnizează astfel un criteriu, **entropia**, grație căruia se poate face deosebirea dintre transformările reversibile și cele ireversibile.

Reversibilitatea și ireversibilitatea transformărilor naturale sunt două noțiuni fundamentale care stau la baza înțelegerii **evoluției** materiei în Univers.

S-a arătat că principiul I al termodinamicii postulează **echivalența** tuturor formelor de energie. Însă, acest principiu nu ia în considerație gradul de ireversibilitate al transformării unei forme de energie în altă formă de energie. De exemplu, se știe că lucrul mecanic se transformă integral în căldură în mod spontan, natural. Dar căldura nu se poate transforma niciodată direct, spontan în lucru, ci numai prin intermediul unor dispozitive create de om, și numai parțial.

Principiul II al termodinamicii, numit și principiul creării entropiei sau principiul evoluției, studiază tocmai acest aspect al gradului de ireversibilitate al proceselor. El postulează că transformarea unei forme de energie în alta se realizează cu un anumit grad de ireversibilitate.

6.1. Ciclul Carnot

Mașinile termice sunt dispozitive care transformă căldura în lucru mecanic, în cantități mari. Pentru ca o mașină termică să funcționeze eficient, trebuie ca sistemul să parcurgă o **transformare ciclică** sau un **ciclu**.

Primul care a studiat transformarea căldurii în lucru mecanic cu ajutorul unei astfel de transformări ciclice a fost *S. Carnot* (1824), de unde și denumirea de **ciclu Carnot**.

Pentru a obține o transformare ciclică trebuie ca în anumite etape ale ciclului, pe lângă variațiile de presiune p și de volum V , să se producă și o variație de temperatură T .

Carnot arată că într-un **sistem izolat** pentru a varia și temperatura T , trebuie să existe două surse de căldură:

- **sursa caldă**, cu temperatură înaltă, T_c (de ex.: un cazan cu aburi, un termostat etc.),
- **sursa rece**, cu temperatură scăzută, T_r (de ex.: un condensator),

între care se amplasează **motorul termic** (de ex.: un cilindru cu piston mobil în care se găsește un gaz la temperatura T_1) (Fig. V.3).

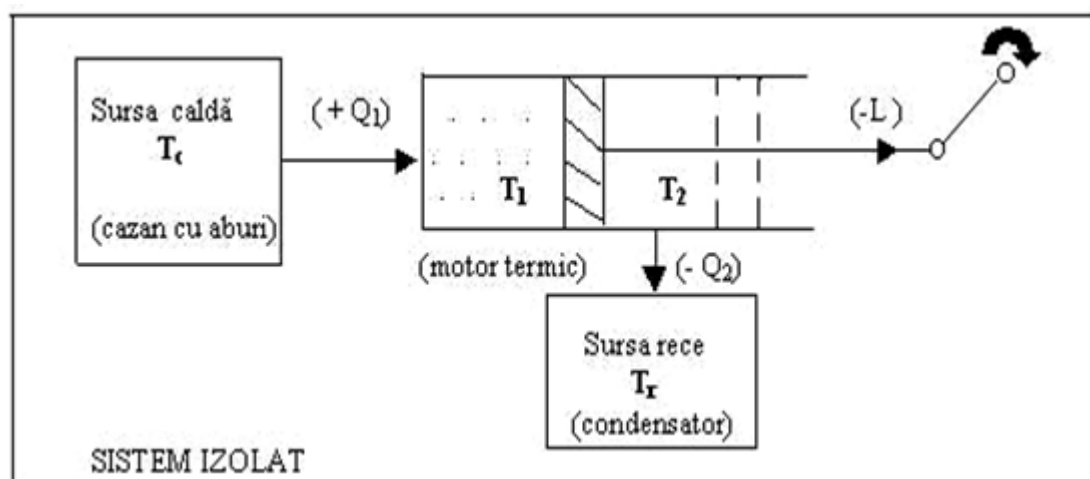


Figura V.3. Sistem izolat ce parcurge un ciclu Carnot în care toate transformările sunt reversibile.

Motorul termic poate produce un lucru mecanic $(- L)$ doar când primește căldură $(+ Q_1)$ de la sursa caldă. Această cantitate de căldură, primită de gazul din motor se transformă:

- o parte în lucru mecanic $(- L)$, executat de gaz asupra pistonului;
- o parte este cedată sursei reci sub formă de căldură $(- Q_2)$, ceea ce înseamnă că:

$$(+ Q_1) = (- L) + (- Q_2) \quad (V.98)$$

de unde: $(- L) = (+ Q_1) - (- Q_2) \quad (V.99)$

Relația (V.99) arată că doar diferența dintre Q_1 și Q_2 se transformă în lucru mecanic util $(- L)$, lucru ce poate fi preluat de un receptor exterior.

Putem concluziona că *un sistem poate produce lucru mecanic dacă sistemul primește mai multă căldură de la o sursă caldă decât cedează sursei reci*, deci, are loc un transfer de căldură de la sursa caldă la cea rece.

Randamentul (η) mașinii termice este definit ca fiind raportul dintre lucrul mecanic cedat și căldura primită de sistem:

$$\eta = \frac{-L}{+Q_1} = \frac{+Q_1 - (-Q_2)}{+Q_1} = 1 - \frac{(-Q_2)}{Q_1} \quad (\text{V.100})$$

Ciclul Carnot (Fig. V.4) este format din două izoterme (destinderea izotermă $A \rightarrow B$ și comprimarea izotermă $C \rightarrow D$) și două adiabate (destinderea adiabatică $B \rightarrow C$ și comprimarea adiabatică $D \rightarrow A$), iar suprafața închisă de acest ciclu reprezintă chiar lucrul mecanic util ($-L$) cedat mediului exterior.

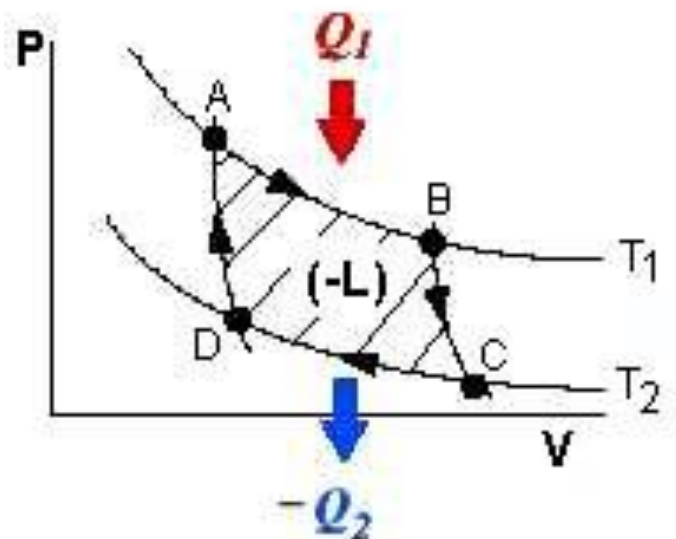
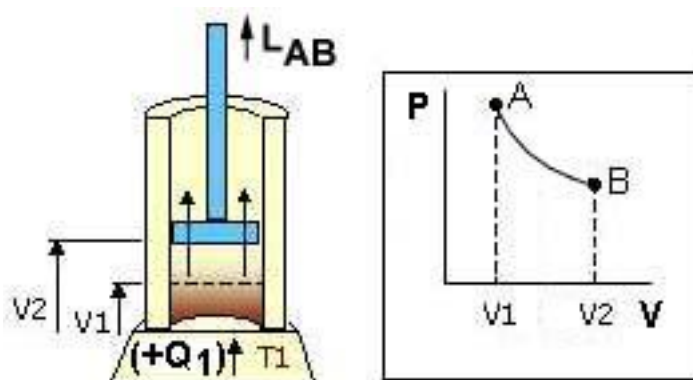


Figura V.4. Ciclul Carnot în diagrama $p \div V$ (diagrama Clapeyron).

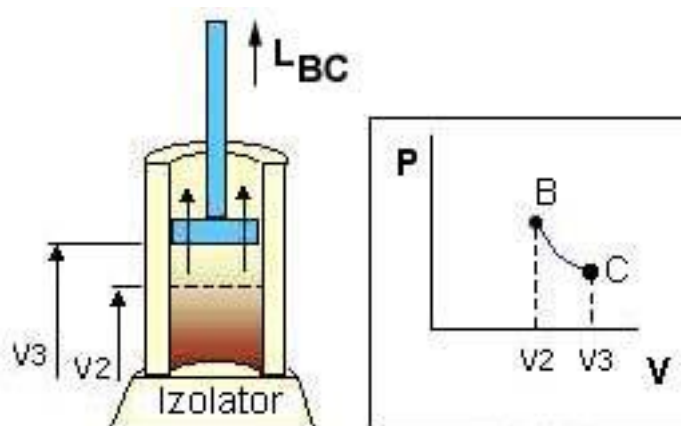
Cele patru transformări ale ciclului Carnot se pot descrie separat astfel:

- **transformarea izotermă ($A \rightarrow B$):** este o dilatare izotermă, la $T_1 = \text{const.}$, în care gazul din cilindru preia căldura ($+Q_1$) de la sursa caldă, trecând din starea A în starea B. Când gazul a ajuns în starea B, aportul de căldură încetează. În timpul transformării izoterme, pistonul se deplasează în sensul măririi volumului de gaz de la V_1 la V_2 . În acest caz, gazul din cilindru execută un lucru de volum, L_{AB} , pe baza căldurii Q_1 primită de la sursa caldă:

$$-L_{AB} = +Q_1 = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{V.101})$$



- **transformarea adiabatică ($B \rightarrow C$):** este o dilatare adiabatică (fără schimb de căldură) care se produce în condițiile în care motorul este izolat de sursa caldă (printr-un perete adiabatic). În aceste condiții, gazul se răcește trecând de la T_1 la T_2 și-și mărește volumul de la V_2 la V_3 .

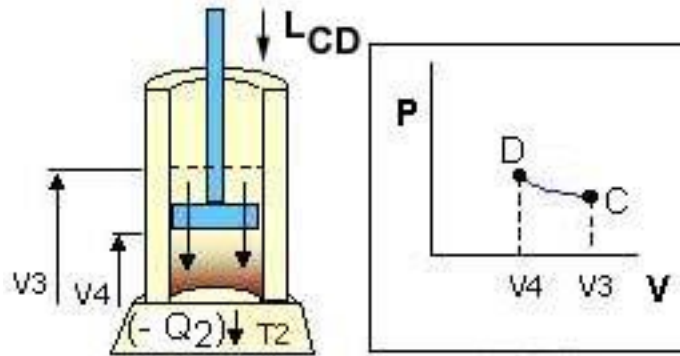


Lucrul de volum executat de gaz se realizează doar pe seama energiei interne proprii:

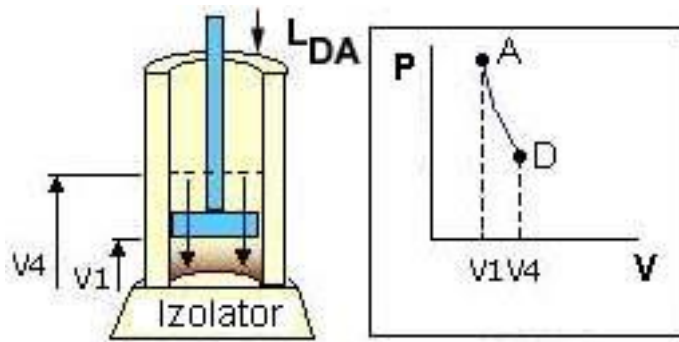
$$\Delta U_1 = L_{BC} = c_{mV} \cdot (T_2 - T_1) \quad (V.102)$$

- **transformarea izotermă ($C \rightarrow D$):** este o comprimare izotermă, la $T_2 = \text{const.}$, în care gazul din cilindru pierde căldura ($-Q_2$), care este preluată de sursa rece. Pistonul se deplasează în sensul micșorării volumului de gaz de la V_3 la V_4 . În acest caz, gazul trece din starea C în starea D. Lucru de volum, L_{CD} , primit din exterior pentru realizarea acestei transformări este dat de relația:

$$L_{CD} = -Q_2 = n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (V.103)$$



- **transformarea adiabetică** ($D \rightarrow A$): este o comprimare adiabetică care începe din starea D când cedarea de căldură încetează și care se produce în condițiile în care motorul este izolat de sursa caldă (printr-un perete adiabetic). Gazul se încălzește de la T_2 la T_1 și-și micșorează volumul de la V_4 la V_1 . Pistonul revine la poziția inițială.



Comprimarea se realizează pe seama lucrului mecanic primit din exterior, gazul mărimdu-și în felul acesta energia internă și revine în starea inițială A. În acest caz, lucrul cheltuit și mărirea de energie internă sunt date de relația:

$$\Delta U_2 = L_{DA} = c_{mV} \cdot (T_1 - T_2) \quad (V.104)$$

Pentru a ajunge la expresia finală a randamentului maxim pentru un ciclu Carnot este necesar să se țină cont de relațiile anterioare stabilite pentru fiecare transformare în parte și de următoarele aspecte:

- 1) În cazul transformărilor considerate, energia internă variază doar în destinderea și comprimarea adiabetică. Prin urmare, pe tot ciclul închis se poate formula:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = c_{mV} \cdot (T_2 - T_1) + c_{mV} \cdot (T_1 - T_2) = 0 \quad (V.105)$$

- 2) Lucrul util realizat de sistem este dat de diferența dintre lucrul mecanic executat de gaz în destinderea izotermă și lucrul mecanic primit în comprimarea izotermă:

$$-L = (-L_{AB}) - (+L_{CD}) = Q_1 - (-Q_2) = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} - n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (V.106)$$

- 3) Transformările adiabatice pot fi descrise și cu ajutorul relațiilor:

$$T_1 \cdot V_2^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_4^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (\text{V.107})$$

Înlocuind ecuația (V.107) în (V.106), se obține:

$$-L = n \cdot R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{V.108})$$

Prin urmare, descriind separat cele patru transformări ale ciclului Carnot și luând în considerație definiția randamentului dată de ecuația (V.100), se ajunge la o altă formulare a randamentului maxim al unui ciclu Carnot în care toate transformările sunt reversibile:

$$\eta = \frac{-L}{+Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{V.109})$$

Reunind ecuațiile (V.100) și (V.109) se obține relația **randamentului maxim** al ciclului Carnot în care toate transformările **sunt reversibile** (prin condiții de reversibilitate totală se înțelege: $T_c = T_1$, $T_r = T_2$ și lipsa frecărilor din sistem):

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{-L_{\text{rev}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - (-Q_2)}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{V.110})$$

În **condiții de ireversibilitate** (în condiții reale) mașinile termice nu funcționează cu randament maxim, datorită frecărilor existente în sistem. **Randamentul real** este mai mic decât cel teoretic ($\eta_{\text{irev}} < \eta_{\text{rev}}$) și se poate determina cu relația:

$$\eta_{\text{irev}} = \frac{-L_{\text{irev}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - (-Q_2)}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{V.111})$$

Ex.: O turbină cu aburi de la o termocentrală este alimentată cu aburi la $T_1 = 773$ K (500°C), iar condensatorul are $T_2 = 298$ K (25°C). Randamentul teoretic al ciclului termodinamic va fi:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{298}{773} = 1 - 0,385 = 0,614 \quad \text{sau} \quad 61,4 \%$$

Acesta este randamentul maxim posibil al turbinei, care nu poate fi depășit dacă T_1 și T_2 au valorile date mai sus. În realitate, randamentul practic este mai mic de 61,4 % datorită pierderilor de căldură.

Formulări ale principiului II al termodinamicii:

Pe baza randamentului ciclului Carnot în varianta ecuației (V.110) sau:

$$(-L) = Q_1 \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (V.112)$$

se pot stabili o serie de formulări ale principiului II al termodinamicii.

Astfel, termenul T_2 / T_1 (sau termenul $\Delta T = T_1 - T_2$) impune o serie de restricții care conduc la anumite valori ale randamentului ciclului Carnot:

a) Când $T_2 / T_1 \neq 1$ sau $\Delta T \neq 0$ (adică $T_1 \neq T_2$) atunci nu toată căldura Q_1 pe care o primește mașina termică se transformă în lucru mecanic $(-L)$ cedat mediului.

Deci, în condiții reale, mașinile termice nefuncționând reversibil (datorită frecărilor) vor avea un $\eta < 1$. Cu cât diferența $T_1 - T_2 = \Delta T$ este mai mare cu atât și η mașinii va fi mai mare.

b) Randamentul ciclului Carnot al unui motor termic ar putea fi maxim (adică $\eta = 1$ sau de 100 %) doar atunci când $T_2 / T_1 = 0$, respectiv când $T_1 \rightarrow \infty$ sau $T_2 = 0$ K, ceea ce practic este imposibil de realizat. Rezultă că niciodată nu va fi atinsă egalitatea $(-L) = Q_1$.

Prin urmare, principiul II al termodinamicii postulează că:

Nu se poate realiza o mașină termică care să transforme integral căldura primită în lucru mecanic, atunci când acesta parcurge un ciclu închis de transformări.

Sau,

Este imposibil a trece căldura de la un corp rece la unul cald fără a consuma un lucru mecanic (Carnot, Clausius).

c) Când $T_2 / T_1 = 1$ sau $\Delta T = 0$ ($T_1 = T_2$), ceea ce înseamnă că cele două surse au aceeași temperatură, rezultă că $L = 0$ și că randamentul mașinii este $\eta = 0$. Deci, când nu există diferențe de temperatură, mașina termică nu poate produce lucru mecanic.

Prin urmare, principiul II al termodinamicii postulează că:

Nu se poate realiza un proces ciclic în care să se producă doar o preluare a căldurii de la o sursă și efectuarea unui lucru mecanic echivalent.

Sau,

Este imposibil de realizat o mașină termică cu funcționare periodică care să efectueze nelimitat lucru mecanic pe seama preluării căldurii de la una și aceeași sursă (Kelvin, Planck).

Deci, este imposibilă realizarea unui *perpetuum mobile de speța a II-a*.

6.2. Entropia

S-a arătat că principiul I al termodinamicii afirmă posibilitatea transformării echivalente a căldurii în lucru mecanic și invers, dar că el nu precizează dacă transformarea este reversibilă (adică are loc în mod identic în ambele sensuri).

Practic, procesele spontane din natură sunt ireversibile. Ele decurg într-un anumit sens posibil, de la sine, iar sensul invers este imposibil. Pentru a reveni la starea inițială, este necesar să se consume un lucru mecanic cu atât mai mare cu cât transformarea este mai ireversibilă. De asemenea, unele fenomene au un grad de ireversibilitate mai mare decât altele.

Ex.: - oscilația unui pendul cu frecare minimă este un proces aproape reversibil;

- trecerea căldurii de la un corp cald la unul rece, fenomenele vieții (de ex., procesul de îmbătrânire a omului), reacțiile chimice violente (de ex., exploziile, arderile etc.) sunt procese total ireversibile.

Principiul II al termodinamicii arată că dacă toate formele de energie (chimică, mecanică, electrică etc.) se pot transforma integral în căldură, invers, căldura nu se poate transforma integral în lucru (mecanic, electric etc.). Întotdeauna rămâne o cantitate de căldură care nu poate fi transformată într-un alt tip de energie.

Deci, în natură procesele decurg spontan în sensul transformării diferitelor forme de energie în căldură.

Energiile (chimică, mecanică, electrică, biologică etc.) care se transformă spontan în căldură se numesc **energii ordonate**.

Căldura, care se transformă doar parțial în energii ordonate, este o formă de **energie parțial degradată** sau **dezordonată**.

Tocmai această trecere spontană de la ordonat la dezordonat reprezintă sursa ireversibilității proceselor naturale. Deci, tendința firească a sistemelor este de a evolua spontan către o stare de dezordine maximă.

Principiul II al termodinamicii permite obținerea unei noi funcții termodinamice de stare, numită **entropie**, care poate să indice evoluția spontană a unui sistem ce parcurge o transformare ireversibilă.

Pornind de la ecuațiile (V.110) și (V.111) ale randamentului mașinii termice, în condiții reversibile și ireversibile, se obține relația generală:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{V.113})$$

de unde: $\frac{Q_1}{T_1} \leq -\frac{Q_2}{T_2}$ sau $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (\text{V.114})$

sau, în general:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (\text{V.115})$$

Această expresie are valoarea zero pentru procesele reversibile și o valoare negativă pentru procesele ireversibile.

*Raportul Q / T , dintre căldura primită sau cedată de un sistem și temperatura pe care o are sistemul la primirea sau cedarea căldurii se numește **entropie (S)**.*

Deci, variația de entropie a unui sistem care suportă o transformare este:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (\text{V.116})$$

În cazul **sistemelor izolate**, se poate afirma că variația de entropie a sistemului depinde de procesul care are loc în sistem:

- **cazul transformărilor reversibile:**

$$\Delta S_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{V.117})$$

În condiții adiabatică, $Q_{\text{rev}} = 0$, deci:

$$\Delta S_{\text{rev}} = S_2 - S_1 = 0 \quad \text{sau} \quad S_2 = S_1 \quad (\text{V.118})$$

Prin urmare, într-un sistem izolat în care au loc transformări ciclice reversibile, entropia sistemului nu variază. Aceste procese nu sunt producătoare de entropie.

- **cazul transformărilor ireversibile:**

$$\Delta S_{\text{irev}} > \frac{Q_{\text{irev}}}{T} \quad (\text{V.119})$$

În condiții adiabatică, $Q_{\text{irev}} = 0$, deci:

$$\Delta S_{\text{irev}} = S_2 - S_1 > 0 \quad \text{sau} \quad S_2 > S_1 \quad (\text{V.120})$$

Prin urmare, într-un sistem izolat în care au loc procese ireversibile, entropia sistemului crește. Doar aceste procese sunt producătoare de entropie.

Reunind ecuațiile de mai sus, referitoare la variația entropiei în orice sisteme închise, se obține o formulare nouă a principiului II al termodinamicii, în virtutea căreia acest principiu mai este numit și **principiul entropiei**:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad \text{sau} \quad \Delta S \geq 0 \quad (\text{V.121})$$

Deci: **Entropia** poate constitui o măsură a gradului de ireversibilitate a proceselor termodinamice. Entropia unui sistem izolat nu poate să scadă, indiferent de natura procesului care are loc; ea se menține constantă dacă în sistem au loc procese reversibile sau, crește când în sistem au loc procese ireversibile.

Sau:

Entropia Universului tinde către o valoare maximă (Clausius – Teoria morții termice a Universului).

Sau:

Entropia este o măsură a degradării energiilorordonate în energie dezordonată (căldură) și deci este o măsură a gradului de dezordine a unui sistem.

Entropia, ca și energia internă (U) și entalpia (H), este **o funcție de stare extensivă**, fiind dependentă de temperatura T, presiunea p sau volumul V, și de compoziția sistemului sau de gradul de avansare al reacției ξ :

$$S = f(T, V, n_1, \dots, n_i) \quad \text{sau} \quad S = f(T, V, \xi) \quad (\text{V.122})$$

$$\text{sau} \quad S = f(T, p, n_1, \dots, n_i) \quad \text{sau} \quad S = f(T, p, \xi) \quad (\text{V.123})$$

prezentând caracteristicile oricărei funcții de stare:

$$\text{- a)} \quad \Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 \quad (\text{V.124})$$

deci entropia nu se poate determina în valoarea absolută (S), ci doar ca variație (ΔS);

- b) în transformări ciclice reversibile, variația de entropie este nulă (deoarece $S_1 = S_2$):

$$\oint dS = \oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (\text{V.125})$$

Proprietăți ale entropiei:

- 1) Entropia este o măsură a dezordinei moleculare.

- 2) Procesele naturale tind să aibă loc spontan în sensul creșterii gradului de dezordine, deci în sensul creșterii entropiei.

- 3) Entropia este o mărime extensivă, aditivă, în sensul că entropia S a unui sistem format din mai multe componente este dată de suma entropiilor părților componente:

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n = \sum_{i=1}^n S_i \quad (\text{V.126})$$

- 4) Entropia unei substanțe pure variază în funcție de starea sa de agregare:

$$\begin{array}{c} S_{(s)} < S_{(l)} < S_{(g)} \\ \xrightarrow{\text{crește gradul de dezordine}} \\ \text{crește entropia} \end{array}$$

- 5) Convențional, entropia absolută standard a substanțelor pure la $T = 0 \text{ K}$ este zero și diferită de zero la $T \neq 0 \text{ K}$ (Tabelul V.3).

Tabelul V.3. Valori ale entropiei absolute standard (S^0_{298}) pentru o serie de substanțe

Substanța	S^0_{298} (J/mol·K)	Substanța	S^0_{298} (J/mol·K)	Substanța	S^0_{298} (J/mol·K)
H ₂ (g)	130,60	CO (g)	197,40	NaOH _(s)	64,18
O ₂ (g)	205,03	CO ₂ (g)	213,60	NaCl _(s)	72,36
N ₂ (g)	191,50	NO (g)	210,62	metan, CH ₄ (g)	186,19
H ₂ O (g)	188,74	NO ₂ (g)	240,45	etan, C ₂ H ₆ (g)	229,50
H ₂ O (l)	69,96	HCl (g)	186,70	etenă, C ₂ H ₄ (g)	219,40
H ₂ O (s)	39,33	H ₂ SO ₄ (l)	156,90	acetilenă, C ₂ H ₂ (g)	200,80

- 6) Pentru o reacție chimică, variația de entropie standard sau entropia de reacție ($\Delta_r S^0_{298}$) se poate calcula cunoscând entropiile absolute standard (S^0_{298}) ale substanțelor participante la reacție:

$$\Delta_r S^0_{298} = \sum v_p \cdot (S^0_{298})_p - \sum v_r \cdot (S^0_{298})_r \quad (\text{V.127})$$

unde: v_r , v_p = coeficienți stoechiometrici ai reactanților, respectiv produșilor de reacție.

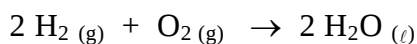
- 7) Valori pozitive ale variației de entropie ($\Delta S > 0$) indică o creștere a dezordinei din sistem, deci procesul care are loc se consideră a fi **spontan**.

Exemplu de calcul:

Să se calculeze entropia de reacție pentru reacția de formare a apei lichide din elemente. Se vor folosi datele din Tabelul V.3.

Rezolvare:

Reacția de formare a apei lichide din elemente este:



Deci, conform relației (V.127), rezultă:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0_{298} &= \left[2 \cdot (S^0_{298})_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} \right] - \left[2 \cdot (S^0_{298})_{\text{H}_2(\text{g})} + 1 \cdot (S^0_{298})_{\text{O}_2(\text{g})} \right] = \\ &= [2 \cdot 69,96] - [2 \cdot 130,60 + 205,03] = -326,31 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Deoarece $\Delta S < 0$ se poate spune că această reacție nu este spontană. Într-adevăr, O₂ și H₂ din aerul atmosferic nu reacționează pentru a forma apă. Reacția este posibilă doar la temperaturi ridicate (500 °C), în prezența unui arc electric etc.

- 8) Calculul variației de entropie se poate realiza și dacă se folosesc expresiile principiului II al termodinamicii:

$$Q = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad \text{sau} \quad Q = \Delta H - V \cdot \Delta p$$

pe care le înlocuim în relația (V.116):

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta U + p \cdot \Delta V}{T} \quad (\text{V.128})$$

$$\text{sau} \quad \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H - V \cdot \Delta p}{T} \quad (\text{V.129})$$

- în condiții **izoterme - izocore** ($T = \text{const.}$ și $V = \text{const.}$) rezultă:

$$(\Delta S)_{T,V} = \frac{\Delta U}{T} \quad (\text{V.130})$$

- în condiții **izoterme - izobare** ($T = \text{const.}$ și $p = \text{const.}$) rezultă:

$$(\Delta S)_{T,p} = \frac{\Delta H}{T} \quad (\text{V.131})$$

6.3. Potențiale termodinamice

După cum s-a arătat anterior, **entropia** poate da informații cu privire la evoluția **spontană** a unui proces termodinamic care se desfășoară doar în **sisteme izolate**.

Dar majoritatea proceselor termodinamice au loc în sisteme termodinamice (fizice, chimice, biologice etc.) **neizolate**, închise sau deschise.

De aceea, a fost necesar să se găsească alte funcții termodinamice de stare, care să indice evoluția oricărui tip de sistem (izolat sau neizolat, deschis sau închis), evoluție care se realizează cu variații ale energiei interne (ΔU), ale entropiei (ΔH) și în plus, ale entropiei (ΔS).

Funcțiile termodinamice de stare care îndeplinesc aceste condiții se numesc **potențiale termodinamice**. Ele sunt:

- **energia liberă Helmholtz** (F) sau **potențialul Helmholtz**,
- **energia (entalpia) liberă Gibbs** (G) sau **potențialul Gibbs**.

În general, noțiunea de **potențial** (termodinamic, mecanic, electric etc.) este foarte importantă deoarece el indică sensul de evoluție al sistemelor către starea de echilibru, care se consideră a fi starea de stabilitate maximă a unui sistem.

Expresiile matematice ale potențialelor termodinamice F și G se obțin reunind cele două principii ale termodinamicii într-o singură formulă, după cum urmează.

a) cazul proceselor termodinamice descrise de variabilele (T, V):

- conform principiului I avem: $Q = \Delta U + p \cdot \Delta V$

- conform principiului II avem: $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$

$$\text{deci:} \quad \Delta S \geq \frac{\Delta U + p \cdot \Delta V}{T} \quad (\text{V.132})$$

de unde: $\Delta U - T \cdot \Delta S \leq -p \cdot \Delta V$

$$\text{sau} \quad (U_2 - T \cdot S_2) - (U_1 - T \cdot S_1) \leq -p \cdot \Delta V \quad (\text{V.133})$$

Deoarece energia internă (U) și entropia (S) sunt funcții de stare rezultă că și expresia (U - T · S) este o funcție de stare. Ea se notează cu F și se numește **energie liberă** sau **potențial izocor Helmholtz**:

$$F = U - T \cdot S \quad (\text{V.134})$$

Ea depinde de temperatura T, de volumul V și de compoziția sistemului sau de gradul de avansare al reacției:

$$\begin{aligned} F &= f(T, V, n_1, \dots, n_i) \\ \text{sau} \quad F &= f(T, V, \xi) \end{aligned} \quad (\text{V.135})$$

Revenind la ecuația (V.133), se poate scrie :

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S \leq -p \cdot \Delta V \quad (\text{V.136})$$

- în condiții **izoterme** și **izocore** (T = ct. și V = ct., când ΔV = 0) relația de mai sus devine:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S \leq 0 \quad (\text{V.137})$$

Concluzii:

- Din relația (V.136) deducem că *energia liberă Helmholtz (F) reprezintă acea parte din energia internă (U) a unui sistem care poate fi convertită în lucru mecanic (- p · ΔV), fie integral în cazul proceselor reversibile, fie parțial în cazul proceselor ireversibile.*

- Relația (V.137) arată că în condiții izoterme și izocore (T = const. și V = const.) sensul desfășurării proceselor ireversibile este indicat de scăderea energiei libere (ΔF < 0). Pentru procesele reversibile, când se atinge starea de echilibru, energia liberă ia o valoare minimă (ΔF = 0).

- Procesele termodinamice (fizice, chimice etc.) au loc **spontan** numai dacă sunt însoțite de o scădere a energiei libere Helmholtz (ΔF < 0), în condiții izoterme și izocore.

b) cazul proceselor termodinamice descrise de variabilele (T, p):

- conform principiului I avem: $Q = \Delta H - V \cdot \Delta p$

- conform principiului II avem: $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$

$$\text{deci:} \quad \Delta S \geq \frac{\Delta H - V \cdot \Delta p}{T} \quad (\text{V.138})$$

de unde: $\Delta H - T \cdot \Delta S \leq V \cdot \Delta p$

$$\text{sau} \quad (H_2 - T \cdot S_2) - (H_1 - T \cdot S_1) \leq V \cdot \Delta p \quad (\text{V.139})$$

Deoarece entalpia (H) și entropia (S) sunt funcții de stare, rezultă că și expresia $(H - T \cdot S)$ este o funcție de stare. Ea se notează cu G și se numește **energie (entalpie) liberă** sau **potențial izobar Gibbs**:

$$G = H - T \cdot S \quad (\text{V.140})$$

Ea depinde de temperatura T, de presiunea p și de compoziția sistemului sau de gradul de avansare al reacției:

$$\begin{aligned} G &= f(T, p, n_1, \dots, n_i) \\ \text{sau} \quad G &= f(T, p, \xi) \end{aligned} \quad (\text{V.141})$$

Revenind la ecuația (V.139), se poate scrie :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \leq V \cdot \Delta p \quad (\text{V.142})$$

- în condiții **izoterme** și **izobare** ($T = \text{ct.}$ și $p = \text{ct.}$, când $\Delta p = 0$) relația de mai sus devine:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \leq 0 \quad (\text{V.143})$$

Concluzii:

- Din relația de definiție (V.142) se deduce că energia (entalpia) liberă Gibbs (G) reprezintă acea parte din entalpia (H) sistemului care poate fi convertită în lucru mecanic ($V \cdot \Delta p$), fie integral în cazul proceselor reversibile, fie parțial în cazul proceselor ireversibile.

- Relația (V.143) arată că *pentru procesele izoterme și izobare ($T = \text{const.}$ și $p = \text{const.}$), care sunt cele mai frecvente procese care au loc în natură, sensul lor de desfășurare este indicat de valoarea lui ΔG :*

- procesele ireversibile au loc **spontan** numai dacă sunt însoțite de o scădere a energiei libere Gibbs ($\Delta G < 0$), în condiții izoterme și izobare;

- procesele reversibile ating **starea de echilibru** când energia liberă Gibbs ia o valoare minimă ($\Delta G = 0$).

Pentru o reacție chimică, ΔG se poate calcula:

- fie cu ajutorul relației:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0 \quad (\text{V.144})$$

unde entalpia și entropia standard de reacție se calculează cu relațiile (V.74) și (V.127), iar temperatura este $T = 298 \text{ K}$;

- fie cu ajutorul relației:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum \nu_p \cdot (\Delta_f G_{298}^0)_p - \sum \nu_r \cdot (\Delta_f G_{298}^0)_r \quad (\text{V.145})$$

cunoscând energiile libere Gibbs standard de formare ale substanțelor participante la reacție (Tabelul V.4). Pentru substanțe elementare $\Delta_f G_{298}^0 = 0$.

Tabelul V. 4. Energiile libere Gibbs standard de formare pentru o serie de substanțe

Substanța	$\Delta_f G_{298}^0$ (kJ/mol)	Substanța	$\Delta_f G_{298}^0$ (kJ/mol)	Substanța	$\Delta_f G_{298}^0$ (kJ/mol)
H ₂ O (g)	- 228,53	HCl (g)	- 95,43	NaOH (s)	- 378,78
H ₂ O (l)	- 237,32	H ₂ S (g)	- 33,06	NaCl (s)	- 383,81
NO (g)	+ 86,30	CO (g)	- 137,28	NH ₃ (g)	- 16,32
NO ₂ (g)	+ 51,48	CO ₂ (g)	- 394,69		

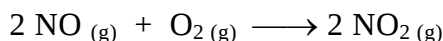
Semnul și valoarea lui ΔG depind de semnul și valoarea mărimilor ΔH și ΔS . În funcție de acestea **se pot stabili condițiile în care un proces are loc sau nu spontan** (Tabelul V.5).

Tabelul V. 5. Condiții de evoluție ale proceselor termodinamice

Nr	Condiții	Discuții
1	$\Delta G > 0$ și $\Delta H > 0$ (reacții endoterme) $\Delta S < 0$ (ordine)	Procesul (reacția) nu are loc spontan la nici o temperatură.
2	$\Delta G = 0$ și $\Delta H = 0$ $\Delta S = 0$	Sistemul a atins starea de echilibru termodinamic .
3	$\Delta G < 0$ și $\Delta H < 0$ (reacții exoterme) $\Delta S > 0$ (dezordine)	Procesul (reacția) are loc spontan la orice temperatură.
	$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$	Procesul (reacția) are loc spontan doar la temperaturi ridicate, când: $ T \cdot \Delta S > \Delta H $
	$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$	Procesul (reacția) are loc spontan doar la temperaturi scăzute, când: $ T \cdot \Delta S < \Delta H $

Exemplu de calcul:

Să se comenteze din punct de vedere termodinamic reacția:



Se vor folosi datele din Tabelele V.1, V.3 și V.4.

Rezolvare:

- se determină entalpia de reacție Gibbs folosind reacția (V.145):

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= \left[2 \cdot (\Delta_f G_{298}^0)_{\text{NO}_2(\text{g})} \right] - \left[2 \cdot (\Delta_f G_{298}^0)_{\text{NO}(\text{g})} + 1 \cdot (\Delta_f G_{298}^0)_{\text{O}_2(\text{g})} \right] = \\ &= [2 \cdot (51,48)] - [2 \cdot (86,30) + 0] = - 69,64 \text{ kJ} \end{aligned}$$

- tot $\Delta_r G_{298}^0$ se poate determina și cu ajutorul relației (V.144) calculând $\Delta_r H_{298}^0$ și $\Delta_r S_{298}^0$:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left[2 \cdot (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{NO}_2(\text{g})} \right] - \left[2 \cdot (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{NO}(\text{g})} + 1 \cdot (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{O}_2(\text{g})} \right] =$$

$$= [2 \cdot (33,89)] - [2 \cdot (90,37) + 0] = -112,96 \text{ kJ} = -112.960 \text{ J}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = \left[2 \cdot (S_{298}^0)_{\text{NO}_2(\text{g})} \right] - \left[2 \cdot (S_{298}^0)_{\text{NO}(\text{g})} + 1 \cdot (S_{298}^0)_{\text{O}_2(\text{g})} \right] =$$

$$= [2 \cdot (240,45)] - [2 \cdot (210,62) + 1 \cdot (205,03)] = -145,37 \text{ J/K}$$

Deci, la $T = 298 \text{ K}$:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0 = -112960 - 298 \cdot (-145,37) = -69639,74 = -69,64 \text{ kJ}$$

Conform rezultatelor, reacția studiată se caracterizează prin următoarele valori ale funcțiilor termodinamice de stare:

$$\Delta G < 0 \quad \text{și} \quad \Delta H < 0 \quad (\text{reacție exotermă})$$

$$\Delta S < 0 \quad (\text{ordine})$$

$$\text{iar} \quad |T \cdot \Delta S| < |\Delta H| \quad \text{adică} \quad 43\,320 \text{ J} < 112\,960 \text{ J}$$

Reacția este posibilă din punct de vedere termodinamic deoarece $\Delta G < 0$, dar are loc spontan doar la temperaturi scăzute, respectiv sub 298 K (sub 25°C).

6.4. Potențiale chimice

În paragrafele precedente s-au introdus următoarele funcții termodinamice de stare:

$$\text{- energia internă:} \quad U = f(T, V, n_i) \quad \text{sau} \quad U = f(S, V, n_i)$$

$$\text{- entalpia:} \quad H = f(T, p, n_i) \quad \text{sau} \quad H = f(S, p, n_i)$$

$$\text{- entropia:} \quad S = f(T, V, n_i) \quad \text{sau} \quad S = f(U, V, n_i)$$

$$\text{respectiv} \quad S = f(T, p, n_i) \quad \text{sau} \quad S = f(H, p, n_i)$$

$$\text{- energia liberă Helmholtz:} \quad F = f(T, V, n_i)$$

$$\text{- entalpia liberă Gibbs:} \quad G = f(T, p, n_i)$$

Fiind toate diferențele totale se poate demonstra că:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \equiv \mu_i \quad (\text{V.146})$$

Deci, dacă se consideră un sistem format din mai mulți componenți atunci se poate defini potențialul chimic μ_i al componentei “i” ca fiind derivata parțială a potențialului termodinamic (F sau G) în raport cu numărul de moli ai componentei “i” din sistem (n_i).

Sensul fizic al potențialului chimic ar fi următorul: dacă într-un sistem se introduce în plus 1 mol de component “i”, atunci potențialul termodinamic al sistemului va **crește** astfel încât starea sistemului să nu se modifice.

Potențialul termodinamic al sistemului se compune aditiv din potențialele chimice ale componenților din sistem:

- în condiții izocore și izoterme (la V , $T = \text{const.}$) :

$$F = \sum n_i \cdot \mu_i \quad (\text{V.147})$$

- în condiții izobare și izoterme (la p , $T = \text{const.}$) :

$$G = \sum n_i \cdot \mu_i \quad (\text{V.148})$$

Deci, dacă în sistem are loc o reacție chimică, atunci variația entalpiei libere Gibbs (ΔG) se poate calcula în funcție de potențialele chimice ale partici-panților la reacție:

$$\Delta G = \sum (n_i \cdot \mu_i)_{\text{produși}} - \sum (n_i \cdot \mu_i)_{\text{reac tan ți}} \quad (\text{V.149})$$

Datorită particularităților sale și a multiplelor legături cu diferite mărimi termodinamice fundamentale, potențialul chimic este principala mărime termodinamică utilizată în caracterizarea diferitelor sisteme și transformări fizico - chimice.

În funcție de natura sistemului (gazos, lichid sau solid) și în funcție de natura interacțiunilor dintre componentele sistemului, se obțin expresii diferite pentru potențialul chimic.

Astfel, potențialul chimic μ_i al componentei “i” dintr-un sistem (ideal sau real) format din mai multe componente (lichide sau gazoase) se poate determina dacă se cunoaște potențialul chimic standard μ_i^0 al componentei “i”, folosind relații precum cele prezentate în continuare.

a) cazul sistemelor ideale:

Când sistemul este lichid:

- potențialul chimic al componentei “i” dintr-un astfel de sistem este:

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln x_i \quad (\text{V.150})$$

unde: μ_i^0 = potențialul chimic standard al compusului “i”;

x_i = fracția molară a compusului “i” din sistem:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

n_i = numărul de moli de compus “i”;

$\sum n_i$ = numărul total de moli pentru toți compușii din sistem.

Când sistemul este gazos:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln p_i \quad (V.151)$$

unde: p_i = presiunea parțială a componentei “i” din sistem:

$$p_i = x_i \cdot p$$

p = presiunea totală a amestecului gazos.

b) cazul sistemelor reale:

Când sistemul este lichid:

- potențialul chimic în condiții reale al componentei “i” dintr-un astfel de sistem este:

$$\mu_i^r = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (V.152)$$

unde: a_i = activitatea componentei “i” din sistem și este o fracție molară corectată prin intermediul coeficientului de activitate (f_i):

$$a_i = f_i \cdot x_i$$

f_i = coeficientul de activitate al componentei “i”:

- pentru sisteme ideale $f_i = 1$,

- pentru sisteme reale $f_i \neq 1$.

Deci, relația (V.152) devine:

$$\mu_i^r = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln (f_i \cdot x_i) = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln x_i + R \cdot T \cdot \ln f_i$$

de unde, folosind relația (V.150), se obține:

$$\mu_i^r = \mu_i^{id} + R \cdot T \cdot \ln f_i \quad (V.153)$$

Când sistemul este gazos:

$$\mu_i^r = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln \varphi_i \quad (V.154)$$

unde: φ_i = fugacitatea componentei “i” din sistem și este o presiune parțială corectată prin intermediul coeficientului de fugacitate (f_i):

$$\varphi_i = f_i \cdot p_i$$

f_i = coeficientul de fugacitate al componentei “i”:

- pentru sisteme ideale $f_i = 1$,

- pentru sisteme reale $f_i \neq 1$.

Deci, relația (V.154) devine:

$$\mu_i^r = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln (f_i \cdot p_i) = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln p_i + R \cdot T \cdot \ln f_i$$

de unde, folosind relația (V.151) se obține:

$$\mu_i^r = \mu_i^{id} + R \cdot T \cdot \ln f_i \quad (V.155)$$

Coeficientul de activitate sau de fugacitate (f_i) este o măsură a abaterii sistemului real de la comportarea ideală.

Capitolul VI. ECHILIBRE TERMODINAMICE

În capitolul anterior s-a arătat că într-un sistem se poate instala starea de echilibru termodinamic când $\Delta G = 0$ și când entropia sistemului devine maximă.

Condițiile termodinamice care determină starea de echilibru între fazele unui sistem izolat se definesc astfel:

$$\begin{aligned}T_{(1)} &= T_{(2)} = \dots = T_{(f)} \\P_{(1)} &= P_{(2)} = \dots = P_{(f)} \\ \mu_{i(1)} &= \mu_{i(2)} = \dots = \mu_{i(f)}\end{aligned}\tag{VI.1}$$

unde: f = numărul de faze din sistem;

i = numărul de componente din sistem.

Condiția de echilibru între fazele sistemului se poate enunța astfel:

Fazele unui sistem izolat sunt în echilibru termodinamic (fizic, chimic etc.) dacă acestea au aceleași temperaturi, aceleași presiuni și aceleași potențiale chimice ale fiecărui component din sistem.

Să considerăm un sistem format din c componenți, distribuiți în f faze, în care au loc r reacții la temperatura T și presiunea p .

Legea fazelor (stabilită de Gibbs) stabilește numărul de variabile intensive independente, numite **grade de libertate**, ℓ , care pot varia între anumite limite astfel ca numărul fazelor din sistem să rămână constant:

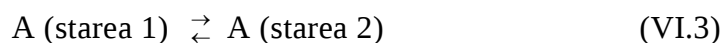
$$\ell = c - f - r + 2\tag{VI.2}$$

Pentru transformările fizico-chimice, gradele de libertate sunt de obicei temperatura și presiunea.

1. Echilibre fizice

Echilibrul fizic se stabilește în sisteme în care nu au loc reacții chimice (deci $r = 0$), ci doar transformări fizice.

Transformarea fizică presupune o modificare a stării de agregare sau a sistemului de cristalizare a unei substanțe date. Ecuația de stare a unei transformări fizice la care participă o substanță A din sistem, va fi un echilibru de fază de tipul:



Echilibrul de fază este echilibrul care se stabilește în sisteme eterogene la trecerea unui component dintr-o fază în alta, fără a se produce o variație a compoziției chimice a sistemului. Echilibrele de fază se pot reprezenta într-un sistem de coordonate (T, p) numit **diagramă de faze**.

Ex.: diagrama de faze a apei (Fig. VI.1).

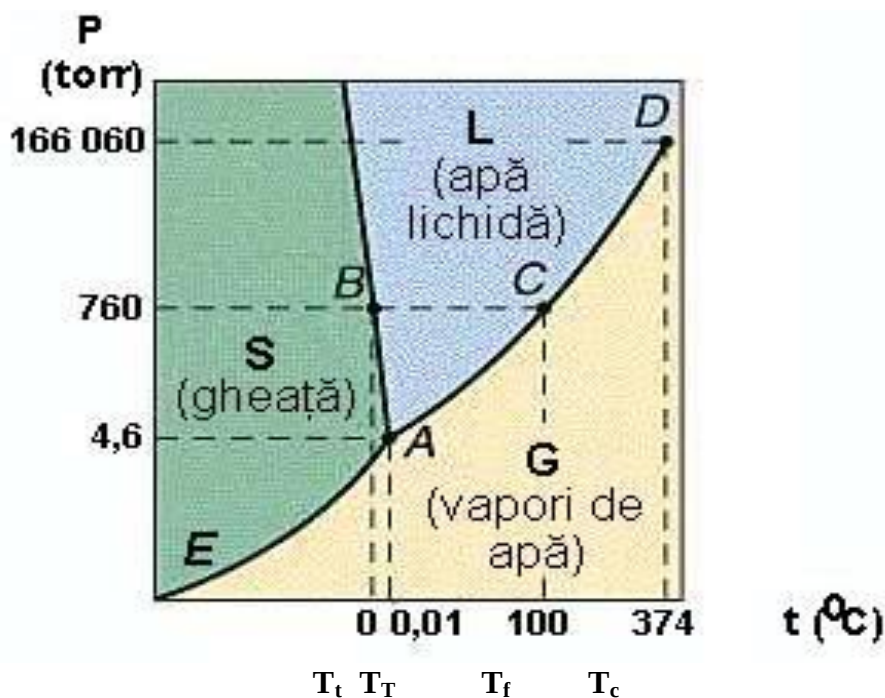


Figura VI.1. Diagrama de faze a apei

Sistemul reprezentat în Fig. VI.1 este un sistem monocomponent ($c = 1$) deoarece singura substanță din sistem este apa.

În sistem sunt trei faze (deci $f = 3$): Solidă (gheață), Lichidă (apa lichidă) și Gazoasă (vapori de apă). În sistem, în funcție de T și p, se pot stabili trei tipuri de echilibre de fază, descrise de următoarele curbe:

- **curba A – E:** corespunde echilibrului (S – V); transformarea fizică este sublimare ÷ solidificare;
- **curba B – A:** corespunde echilibrului (S – L); transformarea fizică este topire ÷ solidificare;
- **curba A – D:** corespunde echilibrului (L – V); transformarea fizică este vaporizare ÷ condensare.

Deci, la diferite T și p interdependente apa poate exista în câte două faze în echilibru. Există doar un singur punct, de coordonate (T_T , p_T), numit **punct triplu** (punctul A în Fig. VI.1), în care apa poate exista în toate cele trei faze în echilibru.

În general, se pot defini:

- **Temperatura de fierbere** (T_f) a unui lichid este temperatura la care presiunea de vapori egalează presiunea de deasupra lichidului.

- **Temperatura de topire** (T_t) a unui solid este temperatura la care solidul se transformă brusc în lichid.

- **Temperatura critică** (T_c) a unui gaz este temperatura peste care gazul nu mai poate fi lichefiat.

Ex.: pentru apă: $T_t = 273 \text{ K}$ (0°C), $T_f = 373 \text{ K}$ (100°C), $T_c = 647 \text{ K}$ (374°C) iar punctul triplu este la $T_T = 273,01 \text{ K}$ ($0,01^\circ\text{C}$) și $p_T = 4,6 \text{ torr}$.

2. Echilibre chimice

Echilibrul chimic se stabilește în sistemele în care au loc reacții chimice (deci $r \neq 0$) reversibile.

Reacțiile reversibile sau **reacțiile de echilibru** sunt reacțiile care, în anumite condiții, se desfășoară în ambele sensuri.

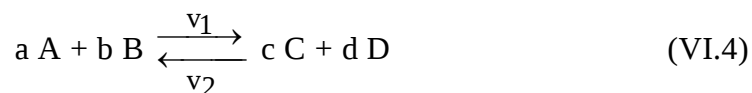
Echilibrul chimic se stabilește atunci când concentrațiile reactanților și ale produșilor de reacție rămân constante, prin urmare reacțiile directă și inversă nu încetează, ci au loc cu viteze egale în sens opus. Deci, echilibrul chimic este un fenomen *dinamic*.

2.1. Legea echilibrului chimic (legea acțiunii maselor)

Această lege, numită și legea *Guldberg - Waage* (1867), se poate enunța astfel:

La echilibru chimic, raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților, fiecare la o putere egală cu coeficienții lor stoechiometrici, este constant la o temperatură dată.

Fie o reacție reversibilă, în forma generală:



Legea acțiunii maselor se poate deduce fie din punct de vedere cinetic, fie termodinamic.

a) interpretarea cinetică a legii acțiunii maselor:

Din punct de vedere cinetic reacțiile directă și inversă au loc cu vitezele:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b \\ v_2 &= k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d \end{aligned} \quad (\text{VI.5})$$

unde: k_1, k_2 = constante de viteză (viteze specifice) ale celor două reacții;

$[A], [B], [C], [D]$ = concentrațiile molare (în moli / ℓ) ale substanțelor A, B, C și D;

se mai notează și cu c_A, c_B, c_C, c_D ;

a, b, c, d = coeficienții stoechiometrici ai substanțelor A, B, C, D.

La echilibru, cele două viteze sunt egale, $v_1 = v_2$, deci:

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad (\text{VI.6})$$

Trecând cele două constante (k_1 și k_2) în membrul întâi, se obține tot o constantă, K_c , numită **constantă de echilibru** exprimată în funcție de concentrațiile molare ale substanțelor la echilibru:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (\text{VI.7})$$

$$\text{sau} \quad K_c = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad (\text{VI.8})$$

Această relație reprezintă tocmai *expresia matematică (cantitativă) a legii fundamentale a echilibrului chimic, numită legea acțiunii maselor*.

- Legea acțiunii maselor se poate exprima și în funcție de **presiunile parțiale** (p_i) ale participanților la reacție, dacă ei sunt gaze. Pentru aceasta, se pleacă de la legea generală a gazelor perfecte:

$$p_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \quad (\text{VI.9})$$

unde: p_i = presiunea parțială a gazului “i”;

V = volumul amestecului gazos;

n_i = numărul de moli de gaz “i” din amestec;

R = constanta generală a gazelor perfecte;

T = temperatura absolută a amestecului.

Deci, presiunea parțială a componentei gazoase “i” este:

$$P_i = \frac{n_i}{V} \cdot R \cdot T = c_i \cdot R \cdot T \quad (\text{VI.10})$$

unde: $c_i = n_i / V$ = concentrația gazului “i” din amestecul gazos cu volumul V .

Rezultă că:

$$c_i = \frac{P_i}{R \cdot T} \quad (\text{VI.11})$$

Înlocuind în relația (VI.8), relația (VI.11) pentru fiecare gaz participant la reacție, se obține:

$$K_c = \frac{\left(\frac{p_C}{R \cdot T}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{R \cdot T}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{R \cdot T}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{R \cdot T}\right)^b} = \left(\frac{1}{R \cdot T}\right)^{(c+d)-(a+b)} \cdot \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \left(\frac{1}{R \cdot T}\right)^{\Delta n} \cdot \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

Separăm constantele în membrul stâng și obținem tot o constantă, K_p , numită **constantă de echilibru exprimată în funcție de presiunile parțiale** ale gazelor la echilibru:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (VI.12)$$

unde: Δn = variația numărului de moli din reacție; $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

După cum se observă, K_p depinde doar de temperatură iar K_c depinde și de temperatură și de presiune, dacă $\Delta n \neq 0$ (pentru reacții în fază gazoasă însoțite de o variație a numărului de moli).

- De asemenea, legea acțiunii maselor se poate exprima și în funcție de **fracțiile molare** (x_i) ale participanților la reacția de echilibru, știind că:

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (VI.13)$$

unde: n_i = numărul de moli de compus "i" din amestec;

n = numărul total de moli ai tuturor componentelor ce există în amestec.

Presiunea parțială a componentei gazoase "i" este:

$$p_i = \frac{n_i}{n} \cdot p = x_i \cdot p \quad (VI.14)$$

unde: p = presiunea amestecului gazos.

Înlocuind relația (VI.14) în (VI.12) se obține:

$$K_p = \frac{(x_C \cdot p)^c \cdot (x_D \cdot p)^d}{(x_A \cdot p)^a \cdot (x_B \cdot p)^b} = (p)^{(c+d)-(a+b)} \cdot \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$$

Separăm constantele în membrul stâng și se obține tot o constantă, K_x , numită **constantă de echilibru exprimată în funcție de fracțiile molare**:

$$K_x = K_p \cdot (p)^{-\Delta n} = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad (VI.15)$$

Între cele trei constante de echilibru (K_c , K_p și K_x) există o relație de tipul:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_x \cdot (p)^{\Delta n} \quad (VI.16)$$

Aceste constante devin egale doar în cazul reacțiilor chimice care nu au loc cu variația numărului de moli de gaze ($\Delta n = 0$).

b) interpretarea termodinamică a legii acțiunii maselor:

Folosirea potențialelor chimice (vezi cap. V) permite deducerea termodinamică a legii acțiunii maselor. Considerând un amestec de gaze perfecte în care are loc reacția (VI.4), putem scrie variația de entalpie liberă a sistemului la consumarea celor **a** și **b** moli de reactanți și formarea celor **c** și **d** moli de produși, ca fiind o expresie asemănătoare cu ecuația (V.148):

$$\Delta G = (c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D) - (a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B) \quad (\text{VI.17})$$

Sau, folosind expresia (V.151) a potențialului chimic în funcție de presiunea parțială, obținem:

$$\Delta G = \left(c \cdot G_C^0 + c \cdot R \cdot T \cdot \ln p_C + d \cdot G_D^0 + d \cdot R \cdot T \cdot \ln p_D \right) - \left(a \cdot G_A^0 + a \cdot R \cdot T \cdot \ln p_A + b \cdot G_B^0 + b \cdot R \cdot T \cdot \ln p_B \right)$$

$$\text{deci} \quad \Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (\text{VI.18})$$

Dar echilibrul chimic se caracterizează printr-un minim al entalpiei libere a sistemului ($\Delta G = 0$). Prin urmare, relația (VI.18) devine:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (\text{VI.19})$$

Deci, constanta de echilibru exprimată cu ajutorul presiunilor parțiale (K_p) se poate calcula cunoscând entalpia liberă standard a reacției, care se determină cu relațiile:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^0}{R \cdot T} \quad \text{sau} \quad K_p = e^{- \frac{\Delta G^0}{R \cdot T}} \quad (\text{VI.20})$$

Cu ajutorul acestor relații se poate aprecia gradul de transformare al reactanților la diverse temperaturi, în timpul reacției, fără a mai apela la experimentul propriu-zis.

Valoarea constantei de echilibru (K) este o măsură a reversibilității reacției (a gradului de transformare a reactanților în produși de reacție). Astfel, o valoare mică a lui K ($K < 1$) indică faptul că echilibrul se atinge mai repede și cantități mici de reactanți se convertesc în produși de reacție.

2.2. Factorii care influențează echilibrul chimic

Se spune că un sistem se află într-o **stare de echilibru** dacă, după o variație infinit de mică și de scurtă durată a condițiilor, sistemul revine la starea inițială.

Echilibrul chimic al unei reacții reversibile se păstrează neschimbat atât timp cât condițiile sale de desfășurare nu se modifică.

Factorii principali care influențează echilibrul chimic și care produc deplasarea lui sunt: concentrația, presiunea (în cazul reacțiilor în fază gazoasă) și temperatura.

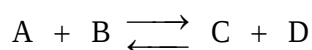
Influența acestor factori asupra echilibrului chimic este exprimată de **principiul lui Le Châtelier – Braun** (1885):

Atunci când asupra unui sistem aflat în echilibru acționează o constrângere din exterior, echilibrul sistemului se deplasează în sensul anulării (diminuării) acestei constrângeri.

Cunoscând toți factorii care influențează deplasarea echilibrelor chimice, putem practic să dirijăm procesele chimice (în special cele la nivel industrial) prin alegerea condițiilor optime de obținere cu randamente maxime a produșilor doriți.

a) Influența concentrației:

Se consideră reacția reversibilă **omogenă** (toate substanțele au aceeași stare de agregare):



pentru care legea acțiunii maselor se scrie:

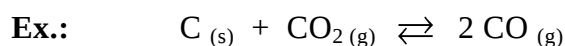
$$K_c = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} \quad (\text{VI.21})$$

Pentru a mări randamentul acestei reacții (adică pentru a obține cantități mari de produși de reacție), trebuie ca echilibrul chimic să fie deplasat spre dreapta. Aceasta se poate realiza:

- fie prin mărirea concentrației unuia din reactanți,
- fie îndepărtând din sistem unul din produșii de reacție astfel încât valoarea lui K_c să se mențină constantă.

În general, *creșterea concentrației reactanților sau micșorarea concentrației produșilor de reacție, conduce la deplasarea echilibrului chimic în sensul consumării reactanților, respectiv în sensul formării produșilor de reacție.* Acesta este principiul aplicat proceselor chimice la scară industrială pentru a obține cu randamente mari produși utili.

În cazul reacțiilor reversibile **eterogene** în expresia lui K_c nu intervin și concentrațiile substanțelor solide.



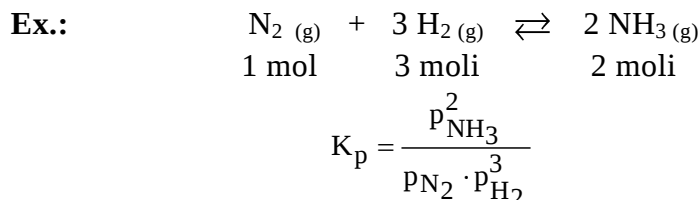
$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Echilibrul acestei reacții poate fi deplasat doar prin variația concentrației în CO_2 sau CO .

b) Influența presiunii:

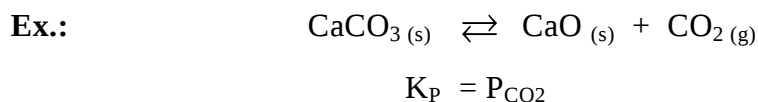
Modificarea presiunii afectează echilibrul chimic doar în cazul reacțiilor reversibile la care participă gaze și în care are loc o variație a numărului de moli din sistem (respectiv a volumului total).

Practic, creșterea presiunii favorizează reacția în care scade numărul de moli pe unitatea de volum (respectiv scade volumul total).



Prin creșterea presiunii în sistem, echilibrul se deplasează spre dreapta, în sensul formării amoniacului (NH_3), respectiv în sensul contracției de volum. Aceasta implică o mărire a randamentului reacției de obținere a amoniacului.

În cazul când reacția reversibilă este **eterogenă**, atunci în expresia lui K_p nu intervin și presiunile parțiale ale substanțelor solide.



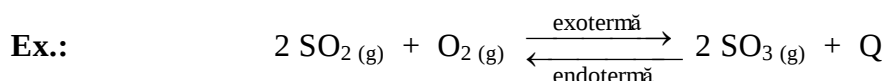
Echilibrul acestei reacții poate fi deplasat doar prin variația presiunii CO_2 .

c) Influența temperaturii:

În capitolul V se arată că orice reacție chimică este însoțită de un efect termic, distingându-se reacții exoterme și reacții endoterme.

Deoarece o reacție reversibilă este exotermă într-un sens și endotermă în celălalt sens, este evident că echilibrul chimic este influențat de temperatură.

În general, *creșterea temperaturii unui sistem la echilibru determină deplasarea echilibrului în sensul în care căldura se consumă, deci este favorizată reacția endotermă. Și invers.*

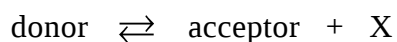


Pentru a obține SO_3 trebuie micșorată temperatura sistemului.

2.3. Echilibre ionice

Foarte multe reacții chimice de echilibru au loc între substanțe dizolvate într-un solvent (de exemplu, apa), ceea ce înseamnă că sistemul este format dintr-o singură fază. Aceste reacții se numesc *reacții de echilibru în fază omogenă lichidă* și sunt **echilibrele în soluțiile de electroliți** sau **echilibrele ionice**.

Toate aceste procese se pot considera ca fiind echilibre dinamice, de schimb de particule între un donor și un acceptor:



unde X este particula schimbată între donor și acceptor, ea putând fi un proton (ion de hidrogen, H^+), un electron (e^-), un ion sau o moleculă. În aceste echilibre, trebuie ca, fie donorul, fie acceptorul, să fie un ion.

Ținând cont de aceste considerente, echilibrele ionice pot fi:

- echilibre cu schimb de protoni sau **echilibre acido – bazice**;
- echilibre cu schimb de electroni sau **echilibre redox**;
- echilibre cu schimb de ioni sau molecule, numite și **echilibre de complexi**.

Despre aceste echilibre se va discuta în detaliu într-un capitol viitor (vezi cap. VIII).

Capitolul VII. CINETICĂ CHIMICĂ

În capitolul V s-a arătat că principiul II al termodinamicii poate da informații privind posibilitatea ca un proces chimic să aibă loc sau nu în condițiile de reacție, respectiv cum ar trebui schimbate aceste condiții pentru ca procesul chimic să devină posibil și să decurgă în direcția dorită.

Dar, termodinamica nu ia în calcul timpul necesar desfășurării procesului chimic și, deci, randamentul de transformare realizabil după un anumit timp de reacție, din punct de vedere practic și economic, nu mai este satisfăcător.

Din acest motiv s-a pus problema necesității studierii vitezei de desfășurare a proceselor chimice, a mecanismului de reacție de care depinde randamentul, cât și a factorilor care influențează randamentele de transformare chimică bune, pentru a dirija o reacție în sensul dorit.

Cinetica chimică este capitolul chimiei - fizice care studiază desfășurarea în timp a reacțiilor chimice, respectiv viteza de reacție, factorii care o influențează, precum și mecanismele de reacție.

1. Viteza de reacție

Reacțiile chimice fiind fenomene ce evoluează în timp, se caracterizează printr-o viteză proprie de desfășurare, numită **viteză de reacție**.

Ex.: - Reacțiile ionice, exploziile etc., se petrec foarte repede. Vitezele lor de desfășurare sunt foarte mari și practic nu se pot măsura.

- Reacțiile la care se rup și se formează legături covalente, sau reacția de corodare a Fe în aerul atmosferic etc., se petrec lent. În aceste cazuri vitezele de reacție sunt mai mici și se pot măsura.

Cele mai multe reacții chimice se desfășoară cu o viteză măsurabilă la temperaturi accesibile în laborator și în industrie.

Viteza unei reacții chimice se poate defini ca fiind cantitatea de substanță (exprimată în moli) ce se transformă în unitatea de timp.

Fie reacția generală:



În acest caz, **viteza de reacție la un moment dat** (sau instantanee) este derivată în raport cu timpul a concentrației unuia dintre participanții la reacție:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = +\frac{dc_C}{dt} = +\frac{dc_D}{dt} \quad (\text{VII.2})$$

sau, în general:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \quad (\text{VII.3})$$

Deci, **viteza de reacție** exprimă scăderea concentrației reactanților sau creșterea concentrației produșilor de reacție în unitatea de timp.

În funcție de tipul reacției (omogenă sau eterogenă), se pot stabili următoarele relații pentru viteza de reacție:

- a) în cazul reacțiilor omogene (când participanții la reacție au aceeași stare de agregare):

Viteza de reacție reprezintă creșterea numărului de moli de produși de reacție sau scăderea numărului de moli de reactanți în unitatea de timp și unitatea de volum.

$$v = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_D}{dt} \quad (\text{VII.4})$$

unde: dn_A, dn_B, dn_C, dn_D = variația numărului de moli de substanțe A, B, C și D, care s-au transformat în timpul dt ;

V = volumul ocupat de sistem (volumul amestecului de reacție) la timpul t .

Sau, în general:

$$v = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (\text{VII.5})$$

Această definiție este valabilă pentru reacții care se petrec cu variații de volum, dar și pentru cele care au loc la volum constant. Când $V = \text{const.}$, atunci numărul de moli de reactant sau de produs de reacție din unitatea de volum reprezintă chiar concentrația sa, adică $n / V = c$. Deci, se obține o relație identică cu relația (VII.3):

$$v = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = \pm \frac{d}{dt} \left(\frac{n}{V} \right) = \pm \frac{dc}{dt} \quad (\text{VII.6})$$

- b) în cazul reacțiilor eterogene (când participanții la reacție au stări de agregare diferite):

Viteza de reacție exprimă creșterea numărului de moli de produși de reacție sau scăderea numărului de moli de reactanți în unitatea de timp și unitatea de suprafață sau de masă.

$$v = \pm \frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{dt} = \pm \frac{1}{M} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (\text{VII.7})$$

unde: S = suprafața de contact a reactanților;

M = masa moleculară a unuia dintre reactanți, față de care se determină viteza de reacție.

Toate aceste posibilități de redare a vitezei de reacție prezintă o mare importanță practică deoarece se poate alege pentru exprimarea vitezei de reacție, variația în timp a concentrației unui participant la reacție a cărei dozare cantitativă chimică este mai simplă și mai precisă.

Studiul cinetic al unei reacții chimice include în primul rând determinarea vitezei de reacție. Aceasta se realizează experimental, prin măsurarea variației în timp a concentrației unui participant la reacție (reactant sau produs de reacție), apelând la metode chimice sau fizico - chimice (de ex.: metoda titrimetrică, volumetrică, conductometrică, spectrofotometrică etc.).

Rezultatele experimentale se reprezintă grafic, obținându-se **curba cinetică** de transformare a substanței participante la reacție (Fig. VII.1). De obicei, curba cinetică se prezintă în coordonatele: concentrație ÷ timp.

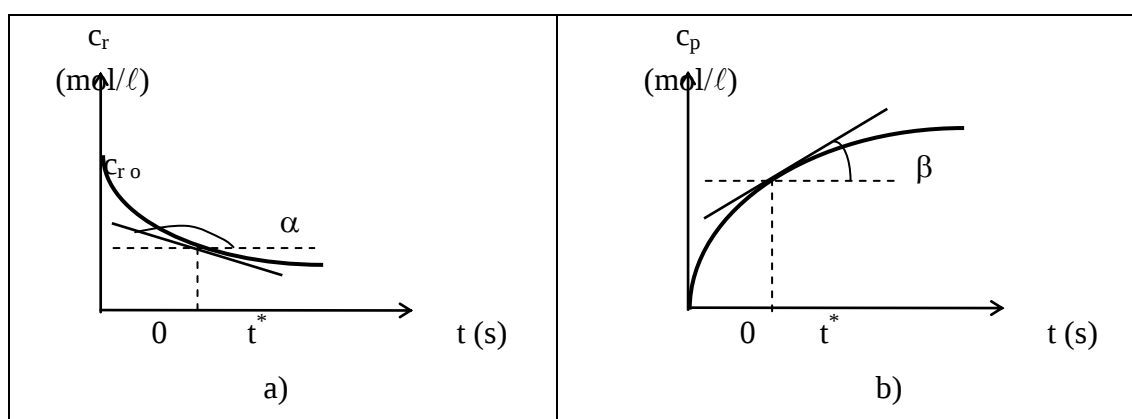


Fig.VII.1. Curbe cinetice pentru un: a) reactant, $c_r = f(t)$; b) produs de reacție, $c_p = f(t)$

Conform ecuației (VII.6), la un moment t^* al desfășurării reacției, viteza de reacție se poate determina din Fig.VII.1 prin derivare grafică:

$$v = - \frac{dc_r}{dt} = \operatorname{tg}\alpha \quad (\text{VII.8})$$

sau

$$v = + \frac{dc_p}{dt} = \operatorname{tg}\beta \quad (\text{VII.9})$$

Un alt aspect foarte important din punct de vedere cinetic este cunoașterea **mecanismului de reacție**, respectiv totalitatea etapelor intermediare prin care reactanții trec în produși de reacție. În foarte multe cazuri, ecuația chimică stoechiometrică a reacției (de ex., reacția (VII.1)) nu reflectă totodată și calea de desfășurare a procesului chimic, în timpul căreia se pot forma produși secundari sau intermediari, mai mult sau mai puțin stabili. S-a demonstrat că *viteza procesului global este determinată de etapa cea mai lentă din mecanismul de reacție.*

În funcție de mecanismul de reacție, procesele chimice se pot clasifica în:

- **reacții chimice simple** – când reacția decurge direct din reactanți în produși de reacție, deci nu apar intermediari de reacție;
- **reacții chimice complexe** – la care produșii de reacție se formează după diferite etape elementare consecutive (când apar produși intermediari instabili) sau paralele (când apar produși de reacție secundari).

Un alt obiectiv al cineticii chimice este stabilirea factorilor care influențează viteza unui proces chimic. Rezultatele experimentale au stabilit că mărimea vitezei de reacție depinde de mulți factori, dintre care cei mai importanți sunt concentrația reactanților și temperatura la care are loc procesul:

$$v = f(c, T) \quad (\text{VII.10})$$

Se poate afirma că: *Pentru reacțiile chimice omogene, la temperatură constantă, viteza de reacție este proporțională cu produsul concentrațiilor reactanților ridicate la puteri determinate empiric și care doar în cazul reacțiilor simple coincid cu coeficienții stoechiometrici ai reactanților din ecuația reacției.*

Deci, pentru reacția generală (VII.1) putem scrie o relație care reprezintă **legea cinetică a acțiunii maselor** sau **legea vitezei**:

$$v = k \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \quad (\text{VII.11})$$

unde: k = **constantă de viteză**; ea are sensul fizic al unei **viteze specifice** ($k = v$) pentru cazul când concentrațiile molare ale reactanților sunt egale cu unitatea ($[A] = [B] = 1 \text{ mol} / \ell$).

Valoarea lui k depinde de natura reactanților și de temperatură;

n_A, n_B = ordine parțiale de reacție în raport cu reactanții A și B, unde:

$$n_A + n_B = n \quad (\text{VII.12})$$

n = **ordinul global de reacție**. El are o semnificație empirică și poate lua valori întregi (0, 1, 2, 3, ...) sau fracționare (1/2, 3/2, ...). Valoarea sa indică simplitatea sau complexitatea mecanismului de reacție.

Pentru o reacție chimică se poate defini și **molecularitatea** (m) care reprezintă numărul de particule care participă la reacție (deci care se ciocnesc simultan, în timpul actului elementar al procesului chimic), căpătând un sens fizic bine determinat, spre deosebire de ordinul de reacție. Molecularitatea este suma coeficienților stoechiometrici ai reactanților:

$$m = a + b \quad (\text{VII.13})$$

Ordinul de reacție (n) coincide cu molecularitatea (m) doar în cazul reacțiilor simple.

2. Teorii în cinetica chimică

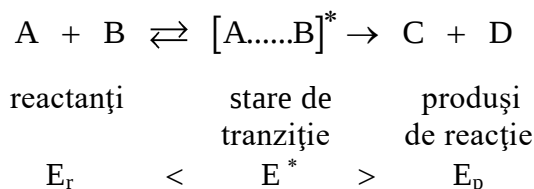
Abordarea cinetică a reacțiilor chimice presupune aplicarea **teoriei ciocnirilor** și a **teoriei complexului activat** la nivelul sistemului în care are loc transformarea chimică.

- **a) Teoria ciocnirilor** arată că, înainte de a reacționa, particulele reactante (atomi, ioni, molecule) se ciocnesc unele de altele. Dar din numărul total de ciocniri, doar o fracțiune mică o reprezintă ciocnirile “eficace”, respectiv ciocnirile care conduc la produși de reacție. Pentru ca o ciocnire dintre două particule reactante să fie eficace trebuie să îndeplinească două condiții:

- condiția geometrică: speciile reactante trebuie să aibă o anumită orientare spațială în timpul ciocnirii, astfel încât atomii care vor forma noile molecule să vină în contact pe o suprafață maximă;

- condiția energetică: particulele care se ciocnesc trebuie să fie activate, adică să prezinte o energie suficient de mare pentru a putea permite ruperea de legături din reactanți și formarea de noi legături în produșii de reacție. Ea se numește **energie de activare (E_a)**.

- **b) Teoria complexului activat** indică faptul că transformarea reactanților în produși de reacție presupune trecerea sistemului printr-o stare intermediară, numită **complex activat** sau **stare de tranziție**, caracterizată printr-o energie foarte mare (E^*), mai mare decât energia reactanților sau a produșilor de reacție:



Complexul activat este foarte instabil și nu poate fi izolat ca atare din sistemul chimic respectiv.

3. Clasificarea reacțiilor chimice din punct de vedere cinetic

Din punct de vedere cinetic, reacțiile chimice se pot clasifica pe baza ordinului de reacție și al molecularității.

- a) Criteriul ordinului de reacție și al molecularității permite clasificarea reacțiilor chimice în:

- **reacții simple**, care decurg printr-un mecanism de reacție simplu și pentru care $n = m = 1, 2, 3, \dots$. Pentru aceste reacții, legea vitezei se poate scrie cunoscând coeficienții stoechiometrici ai reactanților:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad (\text{VII.14})$$

- **reacții complexe**, care decurg printr-un mecanism de reacție complex și pentru care $n \neq m$, deoarece $n = 1/2, 3/2, \dots$ și $m = 1, 2, 3 \dots$. Pentru aceste reacții, legea vitezei se complică:

$$v = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m \quad (\text{VII.15})$$

- b) Criteriul ordinului de reacție permite clasificarea reacțiilor chimice în:
 - **reacții de ordin întreg**: de ordinul 0 ($n = 0$), de ordinul I ($n = 1$), de ordinul II ($n = 2$) ...
 - **reacții de ordin fracționar**: de ordinul $1/2$ ($n = 1/2$), $3/2$ ($n = 3/2$) ...
- c) Criteriul molecularității permite clasificarea reacțiilor chimice în:
 - **reacții monomoleculare** ($m = 1$), numite și reacții de descompunere;
 - **reacții dimoleculare** ($m = 2$);
 - **reacții trimoleculare** ($m = 3$).

3.1. Reacții de ordinul I ($n = 1$)

Reacțiile de ordinul I sunt acele reacții în care o singură substanță se transformă în produși de reacție, deci în timpul procesului are loc doar modificarea concentrației unui singur reactant. În general, ele sunt reacții de descompunere, de forma:



Deoarece $n = m = 1$ și $n_A = a = 1$, legea vitezei pentru această reacție se scrie:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [A] \quad (\text{VII.17})$$

Prin separarea variabilelor și integrarea între limitele: $[A]_0$ = concentrația inițială a reactantului A și $[A]$ = concentrația la timpul t , rezultă legea cinetică integrală a reacțiilor de ordinul I:

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k_1 \cdot dt \quad \text{respectiv} \quad -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k_1 \cdot dt$$

Prin integrare rezultă legea cinetică logaritmică:

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k_1 \cdot t \quad \text{sau} \quad \ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 \cdot t \quad (\text{VII.18})$$

respectiv, legea cinetică exponențială a reacțiilor de ordinul I:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (\text{VII.19})$$

Ținând cont că $\ln X = 2,303 \cdot \log X$, obținem:

$$\log[A] = \log[A]_0 - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (\text{VII.20})$$

Constanta de viteză a reacțiilor de ordinul I este dată de expresia:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad \text{sau} \quad k_1 = \frac{2,303}{t} \cdot \log \frac{[A]_0}{[A]} \quad (\text{VII.21})$$

având dimensiunea $[\text{timp}]^{-1}$; deci are semnificația unei frecvențe (frecvența ciocnirilor moleculare).

O reacție chimică este de ordinul I dacă, reprezentând grafic ecuația (VII.20), adică $\log [A]$ în funcție de timpul t , se obține o dreaptă (Fig. VII.2) din a cărei pantă se determină constanta de viteză (k_1).

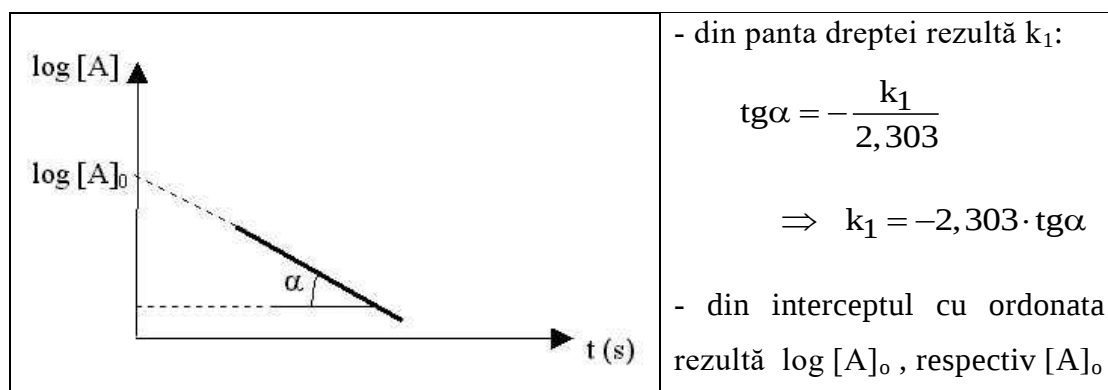


Figura VII.2. Graficul ecuației de viteză pentru reacții de ordinul I, la temperatură constantă

Plecând de la ecuația (VII.19), adică:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (\text{VII.19})$$

care arată concentrația de reactant A netransformat la timpul t , putem calcula concentrația de reactant ce s-a transformat până la timpul t :

$$[A]_0 - [A] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (\text{VII.22})$$

Din reprezentarea grafică a acestor două expresii (ecuația VII.19 și VII.22) se obțin două curbe care se intersectează în punctul E (Fig. VII.3).

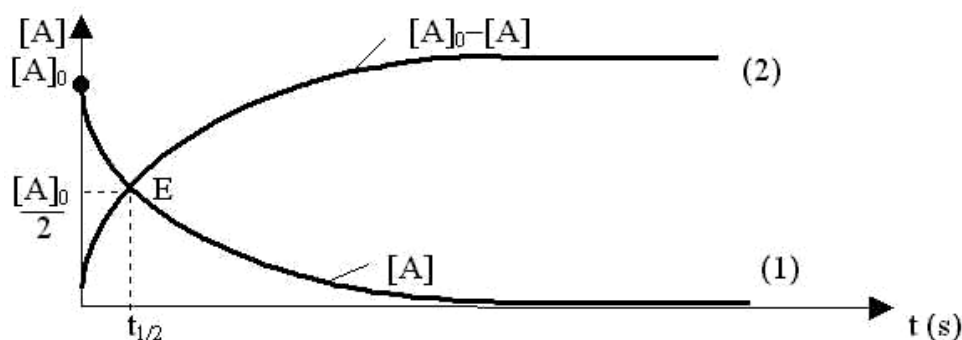


Figura VII.3. Variația concentrației cu timpul pentru reacții de ordinul I

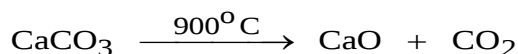
Curba (1) indică scăderea concentrației reactantului A, iar curba (2) indică o creștere a concentrației produșilor de reacție, în timpul reacției. Punctul E marchează momentul în care concentrația inițială a reactantului se află la jumătate ($[A]_0 / 2$). Acest timp se numește **timp de înjumătățire** ($t_{1/2}$) a concentrației inițiale. El se poate calcula plecând de la relația (VII.19) în care $[A] = [A]_0 / 2$ și $t = t_{1/2}$:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t_{1/2}} \quad \text{deci} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} \quad (\text{VII.23})$$

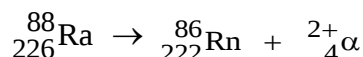
Deci, pentru reacțiile de ordinul I, timpul de înjumătățire este independent de concentrația reactantului și este invers proporțional cu constanta de viteză.

Exemple de reacții de ordinul I:

- descompunerile termice ale unor compuși:

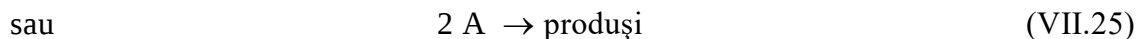


- dezintegrările radioactive:



3.2. Reacții de ordinul II

Ele sunt reacțiile în care transformarea chimică se produce prin ciocnirea a două molecule diferite sau identice de reactanți:



Expresiile vitezei de reacție pentru cele două reacții de mai sus sunt:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_2 \cdot [A] \cdot [B] \quad (\text{VII.26})$$

sau $v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2 \cdot [A]^2 \quad (\text{VII.27})$

Când concentrațiile inițiale ale reactanților din reacția (VII.24) sunt egale, $[A]_0 = [B]_0$ și egale cu $[A]$, atunci ecuația (VII.26) se identifică cu (VII.27). Separând variabilele și integrând ecuația (VII.27) se obține:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 \cdot dt \quad \text{respectiv} \quad -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k_2 \cdot dt$$

Rezultă legea cinetică pentru o reacție de ordinul II:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 \cdot t \quad \text{sau} \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 \cdot t \quad (\text{VII.28})$$

Constanta de viteză a reacțiilor de ordinul II se poate scrie:

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) \quad (\text{VII.29})$$

și are dimensiunile $[\text{concentrație}]^{-1} \cdot [\text{timp}]^{-1}$.

O reacție este de ordinul II dacă, reprezentând grafic ecuația (VII.28), adică $1/[A]$ în funcție de timpul t , se obține o dreaptă (Fig. VII.4) din a cărei pantă se determină constanta de viteză, k_2 .

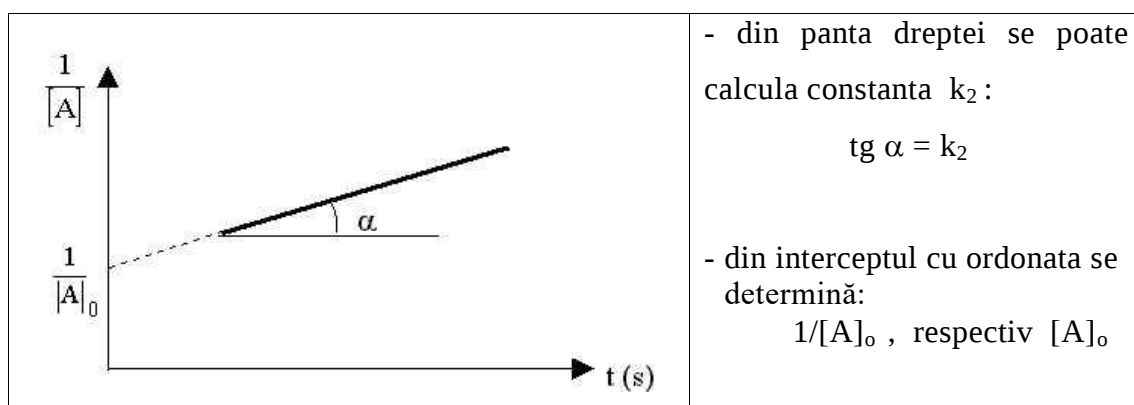


Figura VII.4. Graficul ecuației de viteză pentru reacțiile de ordinul II

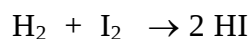
Timpul de înjumătățire depinde de concentrația reactantului și de k_2 și se calculează cu relația:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{1}{[A]_0} \quad (\text{VII.30})$$

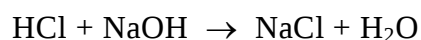
relație obținută din ecuația (VII.28) când: $[A] = [A]_0 / 2$ și $t = t_{1/2}$

Reacțiile de ordinul II sunt cele mai frecvente, ca de exemplu:

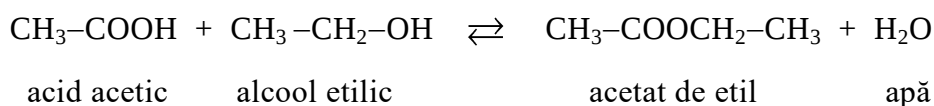
- reacțiile de formare ale unor substanțe compuse:



- reacțiile de neutralizare :



- reacțiile de esterificare dintre un acid carboxilic și un alcool:



4. Factorii care influențează viteza de reacție

Mărimea vitezei de reacție depinde de o serie de factori, precum:

- **concentrația reactanților**;
- natura și starea de agregare a reactanților;
- suprafața de contact dintre fazele reactante;
- presiune (în cazul reacțiilor în fază gazoasă);
- **temperatura** la care are loc procesul;
- natura catalizatorului folosit;
- prezența anumitor factori externi: iradiere cu lumină, ultraviolete, raze X, raze γ etc.

4.1. Influența concentrației reactanților asupra vitezei de reacție

În condiții de temperatură constantă, creșterea concentrației reactanților, respectiv a numărului de particule reactante pe unitatea de volum, conduce la creșterea vitezei de reacție.

Această dependență este redată concret de legea vitezei exprimată de ecuația (VII.11). Explicația constă în faptul că prin creșterea concentrației unuia sau a tuturor reactanților crește probabilitatea de ciocnire dintre particulele reactante în unitatea de timp, ceea ce înseamnă o viteză de reacție mai mare.

Ex.: o substanță combustibilă arde mult mai repede în oxigen pur decât în aer (care conține aproximativ 21 % O_2).

4.2. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție

Pe baza determinărilor experimentale s-a constatat că viteza de reacție crește, în general, cu creșterea temperaturii. Prin creșterea temperaturii, crește viteza medie a particulelor reactante și deci, au loc mai multe ciocniri în unitatea de timp.

În unele cazuri se constată însă că reacții diferite care au loc în aceleași condiții (aceleași temperatură, aceleași concentrații) se desfășoară cu viteze diferite. Deci, rezultă că numărul total de ciocniri dintre particulele reactante nu este factorul hotărâtor al vitezei de reacție.

Pentru a explica acest lucru, S. Arrhenius (1889) emite ipoteza că în orice reacție chimică există un echilibru între particulele obișnuite (normale) și cele activate. Din numărul total de particule, o parte au viteze de mișcare mari, deci energii mari. Ciocnirile dintre aceste particule “activate” sunt eficace și conduc la propagarea reacției, cu obținerea

produșilor de reacție. Particulele activate au un plus de energie (față de cele normale), numită **energie de activare, E_a** .

Matematic, legea lui Arrhenius poate fi redată printr-o relație empirică de tipul:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (\text{VII.31})$$

unde: k = constantă de viteză (viteză specifică);

A = factor de frecvență sau constantă de acțiune (ia în calcul numărul de ciocniri eficace);

E_a = energia de activare (sau nivelul de energie la care trebuie să se găsească particulele reactante pentru ca să înceapă reacția);

R = constanta universală a gazelor ideale ($8,314 \text{ J / moli} \cdot \text{K}$);

T = temperatura absolută (în K);

$e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$ = factorul lui Boltzmann (reprezintă fracțiunea de particule, din numărul total de particule, care au energia mai mare sau egală cu E_a).

Factorul lui Boltzmann conține la numitor pe T și la numărător pe E_a , deci prin *ridicarea temperaturii sau prin micșorarea E_a crește numărul de particule activate și, în consecință, crește viteza de reacție.*

Forma logaritmică a ecuației lui Arrhenius (VII.31) este ecuația unei drepte:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{VII.32})$$

Prin reprezentarea grafică $\log k = f(1 / T)$ (Fig. VII.5) se poate calcula constanta A (din interceptul cu ordonata) și **energia de activare E_a** (din panta dreptei).

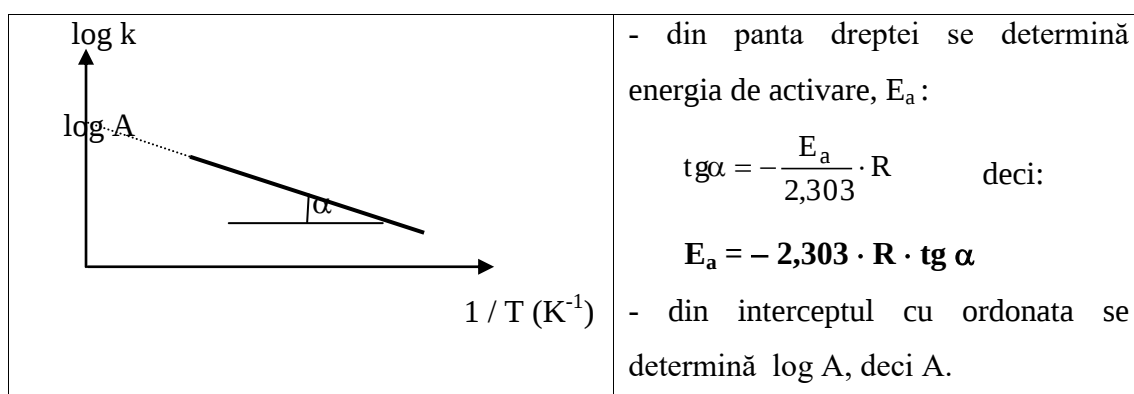


Figura VII.5. Reprezentarea grafică a ecuației lui Arrhenius

Energia de activare se poate determina și prin metoda analitică, dacă se cunosc constantele de viteză k_1 și k_2 la două temperaturi T_1 și T_2 :

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T_1} \quad (\text{VII.33})$$

$$\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T_2} \quad (\text{VII.34})$$

Scăzând cele două relații de mai sus rezultă energia de activare:

$$E_a = 2,303 \cdot R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \log \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{VII.35})$$

Semnificația fizică a E_a se poate găsi cu ajutorul teoriei ciocnirilor și a teoriei complexului activat, așa cum s-a arătat în paginile anterioare.

*Energia de activare E_a reprezintă energia minimă necesară pentru a aduce reactanții din starea normală într-o stare mai activă, numită **stare de tranziție** sau **complex activat**, după care se obțin produșii de reacție.*

Orice reacție chimică se poate considera a fi un sistem capabil de a trece de la o stare energetică inițială la una finală. Această trecere este însoțită de un schimb de energie (căldură) cu mediul exterior, numit efectul termic al reacției (ΔH), așa cum s-a văzut în capitolul V.5. Se disting reacții exoterme ($\Delta H < 0$) și reacții endoterme ($\Delta H > 0$).

Dar pentru a trece din starea inițială (de reactanți) în starea finală (de produși de reacție), particulele reactante trebuie să depășească o anumită barieră energetică sau să posede cel puțin această energie, numită **energie de activare**.

În Fig. VII.6 este ilustrată reprezentarea grafică a stărilor energetice ale reactanților (E_r), ale particulelor activate (E_a), ale complexului activat (E^*) și ale produșilor de reacție (E_p) pentru o reacție exotermă și pentru o reacție endotermă.

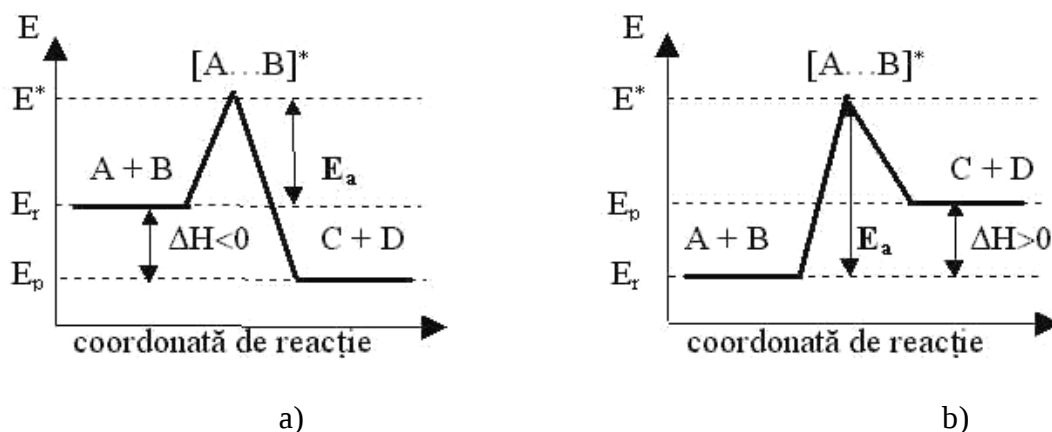
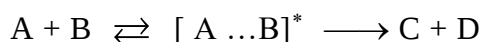


Figura VII.6. Reprezentarea grafică a stărilor energetice pentru reacția:



a) reacție exotermă, b) reacție endotermă

Din figura VII.6 rezultă că:

- Energia de activare este $E_a = E^* - E_r$;
- Cu cât E_a a unei reacții este mai mică, cu atât reacția este mai rapidă;
- De obicei, E_a pentru o reacție exotermă este mai mică decât E_a pentru o reacție endotermă.

Prin urmare, reacțiile exoterme sunt mult mai rapide decât cele endoterme;

- În general, energia de activare a unei reacții este mult mai mare decât efectul termic care însoțește reacția: $E_a \gg \Delta H$ unde $\Delta H = H_p - H_r = E_p - E_r$

În Fig. VII.6, prin “coordonată de reacție” se înțelege, în mod general, desfășurarea reacției între starea inițială și cea finală a moleculelor ce iau parte la reacția respectivă.

4.3. Influența catalizatorilor asupra vitezei de reacție

Cu cât E_a a unei reacții chimice este mai mare, cu atât numărul de molecule activate este mai mic și deci viteza de reacție este mai mică. Activarea particulelor reactante în cadrul reacțiilor chimice lente (cu E_a mare) se poate realiza cu ajutorul catalizatorilor sau pe cale termică, fotochimică, cu ajutorul particulelor α , β , a radiațiilor γ sau X.

Catalizatorii sunt substanțe care în cantități mici modifică viteza de reacție (o accelerează), iau parte la reacția chimică într-o anumită etapă a ei, dar se regăsesc la sfârșitul reacției.

Sau,

Catalizatorul este o substanță care, prin prezența sa, determină într-o substanță sau un amestec de substanțe o reacție ce nu are loc în absența sa (Berzelius, 1836) sau care mărește viteza unei reacții, ce are loc și în absența sa, dar cu viteză mai mică (Ostwald, 1894).

Catalizatorii prezintă următoarele proprietăți:

- Fiecare catalizator se caracterizează printr-o activitate catalitică proprie care se exprimă prin numărul de moli de produs de reacție obținut pe unitatea de suprafață a catalizatorului, în unitatea de timp. Activitatea catalitică scade în timp, prin urmare catalizatorii trebuie reactivați periodic prin metode speciale.

- Folosiți în cantități mici pot produce reacția între cantități mari de reactanți. În cazul reacțiilor omogene (când catalizatorul și reactanții se găsesc în aceeași stare de agregare) viteza de reacție este influențată de concentrația catalizatorului. În cazul reacțiilor eterogene (când catalizatorul este solid iar reactanții sunt gazoși sau lichizi) viteza de reacție este influențată de suprafața catalizatorului.

- Selectivitatea catalizatorului este o proprietate a acestuia, care reprezintă capacitatea lui de a alege și deci de a accelera doar o anumită reacție din toate reacțiile posibile dintre reactanți. Această proprietate a catalizatorilor are o mare importanță industrială deoarece prin alegerea unui anumit catalizator procesul chimic este dirijat spre obținerea unui anumit produs de reacție.

Ex. 1: reacția dintre CO și H₂ poate fi dirijată spre anumiți produși de reacție în funcție de catalizatorul folosit. Astfel, se obține:

- metanol (în prezența catalizatorilor Cr + Cu, la 350 °C și 250 - 300 atm);
- benzine sintetice (în prezență de Ni + Co + Fe, la 300 °C și 10 - 20 atm);
- izoalcani (în prezență de Al + Th, la 250 °C și 300 atm); această reacție este foarte importantă pentru îmbunătățirea cifrei octanice a benzinelor.

Ex. 2: o serie de catalizatori (oxizi metalici) sunt utilizați în scăderea concentrației de compuși poluanți din gazele de eșapament ale autovehiculelor. Gazele de eșapament conțin CO, hidrocarburi nearse, uneori chiar SO₂ etc. Catalizatorul favorizează oxidarea acestora și trecerea la CO₂, H₂O, SO₃ (care cu apa formează H₂SO₄ foarte coroziv).

- Catalizatorii determină sau accelerează doar reacțiile termodinamic posibile, adică reacțiile ce decurg spontan, cu descreșterea entalpiei libere de reacție, în sensul stabilirii unui echilibru. Un catalizator nu poate deplasa un echilibru chimic (deci, nu poate schimba constanta de echilibru K a reacției catalizate), ci determină atingerea lui într-un timp mai scurt. Prin urmare, catalizatorii intervin în cinetica și în mecanismele de reacție fără a avea însă influență asupra echilibrelor;

- *Catalizatorul are rolul de a micșora E_a a unei reacții lente (Fig. VII.7).*

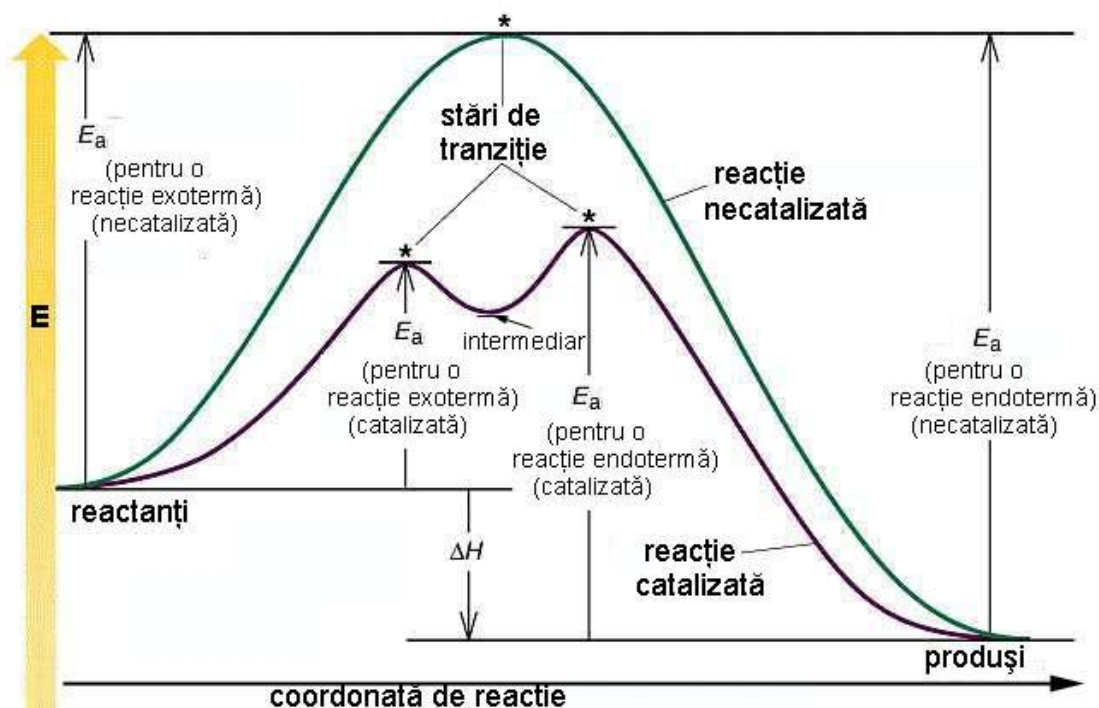
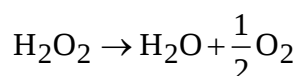


Figura VII.7. Energiile de activare pentru o reacție necatalizată (exotermă sau endotermă) și pentru o reacție catalizată (exotermă sau endotermă)

Catalizatorul, după cum rezultă din cele amintite anterior, intervine în reacție astfel: unul dintre reactanți se transformă (prin combinare cu catalizatorul) într-un intermediar de reacție; acesta apare în diagrama energiilor de activare (Fig. VII.7) ca un minim despărțit de reactanți și de produși prin două bariere de energie. În felul acesta, energia de activare a reacției este micșorată semnificativ.

Ex.: Energia de activare a descompunerii necatalizate a apei oxigenate, în soluție apoasă, este de 18 kcal / mol:



În prezența platinei coloide, energia de activare a reacției scade la 12 kcal / mol, iar în prezența catalazei (o enzimă care se găsește în sânge și în țesuturile vii) este de doar 5,5 kcal / mol.

Capitolul VIII. ELECTROCHIMIE

***Electrochimia** este un domeniu științific care se ocupă cu studiul proceselor în care energia chimică se transformă în energie electrică, și invers, și în special cu studiul proceselor chimice care au loc sub influența curentului electric.*

Proprietatea unor corpuri de a permite trecerea electricității prin ele, sub influența unui câmp electric exterior, se numește conductibilitate electrică. Ea se poate exprima cantitativ printr-o serie de mărimi, precum: rezistența electrică (R), conductivitatea electrică (λ) etc.

Rezistența electrică a unui material depinde de natura și de dimensiunile lui:

$$R = \rho \cdot \frac{\ell}{A} \quad (\text{VIII.1})$$

unde: R = rezistența electrică a materialului (în Ω);

ℓ = lungimea materialului (în cm);

A = aria secțiunii transversale a materialului (în cm^2);

ρ = rezistența specifică (rezistivitatea) materialului (în $\Omega \cdot \text{cm}$).

Rezistența specifică sau rezistivitatea (exprimată în $\Omega \cdot \text{cm}$) este numeric egală cu rezistența în ohmi a unui volum de material (substanță sau soluție) de 1 cm lungime și 1 cm^2 secțiune:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{\ell} \quad (\text{VIII.2})$$

Conductibilitatea specifică sau conductivitatea (exprimată în $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) unui corp este inversul rezistenței specifice:

$$\lambda = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{A} \quad (\text{VIII.3})$$

unde: $1 / R$ = conductanța (în Ω^{-1}).

Din punctul de vedere al conductibilității electrice se disting trei tipuri de corpuri materiale (vezi și paragraful IV.3.4):

- **a) conductori** pentru care conductibilitatea electrică are valori ridicate. După natura purtătorilor de sarcină electrică, care asigură transportul curentului electric, se disting:

- conductori de ordinul I sau electronici (metalici);

Ex.: metalele și aliajele lor, carbonul (grafit), unii oxizi, sulfuri și carburi metalice.

- conductori de ordinul II sau ionici (electroliți);

Ex.: sărurile (în soluție sau topitură), acizii (în soluție), bazele (în soluție sau în topitură).

- **b) semiconductori**, pentru care conductibilitatea electrică are valori medii. Se disting două tipuri de semiconductori: - intrinseci,

- extrinseci.

Ex.: Si, Ge, Te, AgI, CuI, Cu₂O, GaAs, SiC etc.

- **c) izolatori (dielectrici)**, caracterizați prin valori foarte mici sau chiar nule ale conductibilității electrice.

Ex.: apa pură, sticla, mica, diamantul, majoritatea polimerilor etc.

În ceea ce privește conducția electrică la conductori, respectiv la metale comparativ cu electroliții, se poate spune că există mari diferențe între conductibilitatea electrică, ca valoare cât și ca mecanism (Tabelul VIII.1). În primul rând, conductibilitatea metalelor este mult mai mare decât a electroliților. În al doilea rând, transportul electricității la metale se face prin intermediul electronilor, iar în cazul electroliților prin intermediul ionilor.

Tabelul VIII.1. Mărimi electrice ale unor materiale (la 18 °C)

Materialul	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Natura materialului
argint (Ag)	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^5$	Conductori electronici (metalici)
cupru (Cu)	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^5$	
aluminiu (Al)	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^5$	
fier (Fe)	$9,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^5$	
carbon (grafit)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^2$	
NaCl (topitură)	0,3	3,33	Conductori ionici (electroliți)
H ₂ SO ₄ (soluție 1n)	2,5	0,4	
KOH (soluție 1n)	5,0	0,2	
KCl (soluție 1n)	10,0	0,1	
apă pură	$2,5 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^{-8}$	Izolatori
sticlă	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{-10}$	
NaCl (solid, cristalin)	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{-17}$	

***Electrochimia** studiază echilibrele existente în sistemele care conțin ioni, transportul acestor ioni și proprietățile lor electrice.*

Electrochimia este alcătuită din două capitole distincte:

- primul studiază echilibrele ionice din soluțiile de electroliți, respectiv echilibrele ionice cu transfer de protoni (echilibre acido - bazice);
- al doilea studiază reacțiile de electrod, deci echilibrele ionice cu transfer de electroni (echilibre redox).

Deci, în prima parte a electrochimiei se vor trata echilibrele ionice în soluțiile de electroliți, fenomenele de transport ionic în soluție și descrierea ionului în soluție. În partea a doua se va descrie traversarea de către ioni sau electroni a interfeței metal ÷ electrolit, deci echilibrele ionice cu schimb de electroni (redox).

1. ECHILIBRE IONICE ÎN SOLUȚII DE ELECTROLIȚI

În soluțiile apoase de electroliți se stabilesc echilibre ionice, dinamice, între un donor și un acceptor de protoni (ioni de hidrogen, H^+) numite și echilibre acido - bazice. Pentru a putea aprecia conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți este necesar, mai întâi, să se definească și să se caracterizeze electroliții.

1.1. Electroliți

1.1.1. Teoria disociației electrolitice

***Electroliții** sunt substanțe care în soluție apoasă sau în stare de topitură conduc curentul electric prin intermediul ionilor. Așa sunt acizii, bazele și sărurile solubile în apă.*

Teoria disociației electrolitice (S.A. Arrhenius, 1884) *afirmă că electroliții sunt substanțele care prin dizolvare în apă se desfac (disociază sau ionizează) în ioni pozitivi (cationi) și ioni negativi (anioni).* Acest proces, numit **disociație electrolitică** se produce într-un anumit grad, în funcție de natura electrolitului și de concentrația lui în soluție.

În apă, ionii formați sunt în stare hidratată, adică sunt înconjurați de un anumit număr de molecule de apă, între care apar interacții ion ÷ dipol (Fig. VIII.1).

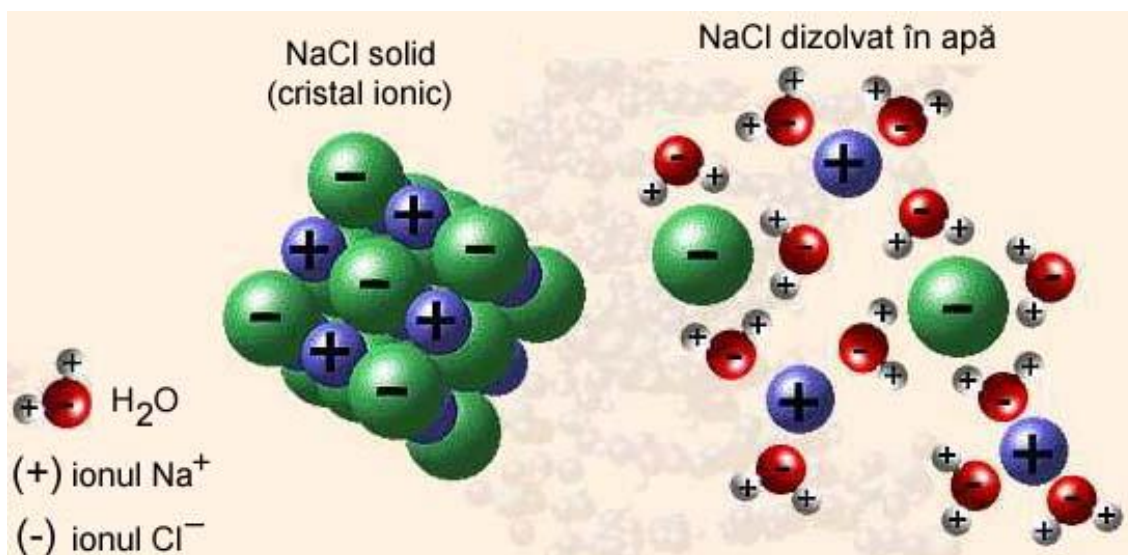
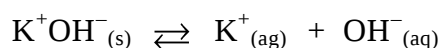
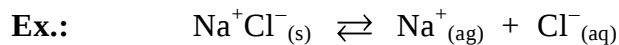


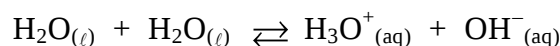
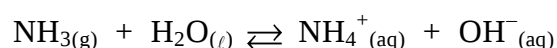
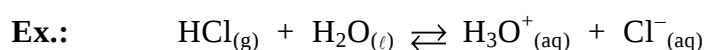
Figura VIII.1. Dizolvarea în apă a unei substanțe ionice
și hidratarea ionilor

Este necesar să se facă distincția dintre disociația electrolică a substanțelor ionice și cea a substanțelor covalente:

- în cazul substanțelor ionice are loc un *proces fizic* de separare a ionilor deja existenți în compusul respectiv, proces numit **disociere**:



- în cazul unor substanțe covalente (formate din moleculele polare) are loc un *proces chimic*, numit **ionizare**, când ionii apar în urma reacției dintre substanță și solvent (apa, de obicei):



Disocierea (sau ionizarea) unui electrolit poate fi exprimată cantitativ prin **gradul de disociere α** , respectiv prin **constanta de disociere K_d** ale electrolitului respectiv.

În soluțiile apoase diluate de electroliti, concomitent cu disocierea moleculelor în ioni are loc și procesul invers, de refacere a moleculelor din ioni. Deci, disocierea (ionizarea) este un proces reversibil, care duce la o stare de echilibru între moleculele nedisociate și ionii din soluție:



La echilibru, numărul de molecule de electrolit care disociază în ioni într-un anumit interval de timp, este egal cu numărul de molecule care se refac din ioni.

Raportul dintre numărul de molecule de electrolit disociate (n) și numărul inițial de molecule dizolvate (N) se numește **grad de disociere (ionizare)** al electrolitului:

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (\text{VIII.5})$$

unde α ia valori între 0 și 1 (în multe cazuri se raportează la 100 și, deci, se exprimă în %).

Gradul de disociere indică doar starea de disociere a electrolitului într-o soluție de o anumită concentrație, la o anumită temperatură. El depinde de natura electrolitului și de concentrația soluției, precum și de temperatură (Tabelul VIII.2).

Tabelul VIII.2. Gradul de disociere α al unor electroliți în soluție 0,1 n
(la 18 °C)

Electrolitul	α (%)	Electrolitul	α (%)	Electrolitul	α (%)
HCl	92	KOH	91	NaCl	85
HNO ₃	92	NaOH	91	NH ₄ Cl	85
H ₂ SO ₄	61	Ba(OH) ₂	77	KNO ₃	83
H ₃ PO ₄	28	NH ₃	1,4	CH ₃ – COONa	80
CH ₃ – COOH	1,4	-	-	ZnCl ₂	73
H ₂ CO ₃	0,17	-	-	Na ₂ SO ₄	69
H ₂ O	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	CuSO ₄	40

După valoarea lui α se disting următoarele tipuri de electroliți:

- electroliți tari, pentru care $\alpha > 0,5$ (sau $\alpha > 50 \%$), ei fiind electroliții care disociază total sau aproape total în apă;
- electroliți de tărie medie, la care $\alpha = 0,01 \div 0,5$ (sau $\alpha = 1 \div 50 \%$);
- electroliți slabi, pentru care $\alpha < 0,01$ (sau $\alpha < 1 \%$), ei fiind electroliții care disociază foarte puțin în apă.

Ionizarea unui electrolit, conform cu reacția (VIII.4), este un proces reversibil care se supune legii acțiunii maselor, pentru care se poate scrie constanta de echilibru în forma:

$$K_d = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} \quad (\text{VIII.6})$$

Constanta de echilibru, K_d , se numește **constantă de disociere (ionizare)** a electrolitului. Ea este o mărime caracteristică fiecărui electrolit și arată *puterea (capacitatea) lui de disociere* în orice soluție a sa, indiferent de concentrația electrolitului, spre deosebire de α .

Prin valoarea sa, K_d permite clasificarea electroliților în:

- electroliți tari, pentru care $K_d = 0,5 \div 1$;
- electroliți de tărie medie, pentru care $K_d = 0,01 \div 0,5$;
- electroliți slabi, pentru care $K_d < 0,01$.

Între α și K_d există o relație univocă, definită de **legea diluției** (W. Ostwald, 1888), respectiv:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad (\text{VIII.7})$$

unde: c = concentrația inițială a electrolitului, în mol / ℓ . Această relație indică dependența lui K_d de α și de concentrația soluției, la o temperatură dată.

1.1.2. Teoria electroliților tari

Există mari deosebiri între comportarea electroliților slabi și tari în soluție apoasă:

- în cazul electroliților slabi formarea ionilor în soluție este un proces reversibil, care se supune legii acțiunii maselor. În soluțiile electroliților slabi se stabilesc echilibre ionice între moleculele de electrolit neionizate și ionii proveniți din moleculele care au disociat (vezi relația (VII.4));

- în cazul electroliților tari procesul de formare a ionilor este ireversibil, deci legea acțiunii maselor nu se mai aplică. Aceasta pentru că electroliții tari disociază (ionizează) total în apă, în soluțiile lor existând doar ionii proprii (echilibrul (VIII.4) este deplasat total spre dreapta).

Prin urmare ar trebui ca soluțiile de electroliți tari să conducă foarte bine curentul electric. Totuși, s-a constatat că soluțiile concentrate de electroliți tari conduc mai slab curentul electric decât ar fi de prevăzut dacă toți ionii ar contribui la transportul electricității. Explicația acestei comportări a electroliților tari în soluțiile lor o dă **teoria electroliților tari** (P. Debye, E. Hückel, 1923) care ține cont de totalitatea interacțiunilor fiecărui ion cu vecinii săi din soluție.

Conform acestei teorii, o parte dintre ionii din soluție interacționează între ei, în sensul că atrag electrostatic ioni de semn contrar și chiar molecule de apă, ceea ce conduce la formarea unor agregate ionice. Astfel, acești ioni sunt întârziați sau chiar împiedicați în

mișcarea lor normală spre electrozii de semn contrar. Cu alte cuvinte, le scade mobilitatea, scădere cu atât mai evidentă cu cât concentrația soluției este mai mare.

Starea ideală, când ionii de semn contrar nu interacționează între ei, este un caz limită care se atinge doar la diluție infinită (când concentrația soluției tinde spre zero, $c \rightarrow 0$).

În soluțiile reale, de concentrații finite, doar o fracțiune **f** din numărul total de ioni este disponibilă fenomenelor electrice (transportul curentului electric prin soluția de electrolit, apariția forței electromotoare a pilelor electrice etc.). Mărimea **f** se numește **coeficient de activitate**.

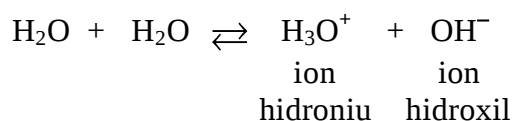
Activitatea (concentrația efectivă), **a**, a unui electrolit este acea fracțiune din concentrația **c** de electrolit (sau acea fracțiune de ioni liberi din soluție) care contribuie efectiv la fenomenele electrice menționate anterior:

$$a = f \cdot c \quad (\text{VIII.8})$$

Coeficientul de activitate corectează concentrația reală a unei soluții de electrolit, putând lua valori subunitare ($f = a / c < 1$). Cu cât diluția soluției crește ($c \rightarrow 0$), cu atât **f** crește ($f \rightarrow 1$). Pentru o soluție ideală (foarte diluată) $f = 1$, iar $a = c$. Deci, în cazul soluțiilor foarte diluate, concentrația electroliților slabi devine identică cu activitatea electroliților tari.

1.1.3. Echilibrul protolitic al apei. Produsul ionic al apei

Apa este cel mai important solvent pentru o mare parte a substanțelor și în special a electroliților. Apa pură este un dielectric tipic, prezentând totuși conductibilitate electrică, însă în valoare extrem de mică. Acest fapt se datorează existenței unor cantități mici de ioni în apă, ioni ce apar prin ionizarea (numită *reacția de autoprotoliză* a apei) unui număr scăzut de molecule de apă (din 5 milioane de molecule de apă doar una ionizează):



sau, simplificat: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Notă: Din motive de simplificare, se scrie H^+ în loc de H_3O^+ deși, în realitate, rezultă ionul de hidroniu H_3O^+ . În soluțiile apoase, protonul H^+ este hidratat cu o moleculă de apă, deci este H_3O^+ .

Conform reacției de autoprotoliză (descrisă mai sus) apa are un caracter amfoter sau amfiprotic, adică se comportă simultan ca acid (pune în libertate protoni, H^+) și ca bază (pune în libertate ioni hidroxil, OH^-).

Aplicând legea acțiunilor maselor la reacția de autoprotoliză a apei se obține constanta de disociere a apei:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (\text{VIII.9})$$

Deoarece ionizează foarte puține molecule de apă, atunci se poate considera concentrația moleculelor de apă neionizate, $[H_2O]$, ca fiind practic constantă și deci se poate include în termenul stâng al relației, rezultând:

$$K_w = K_d \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (\text{VIII.10})$$

K_w se numește **produsul ionic al apei**. Valoarea lui K_w depinde de temperatură, crescând cu creșterea ei. Astfel, la 25 °C produsul ionic al apei are valoarea:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}, \quad \text{în } (\text{mol}/\ell)^2 \quad (\text{VIII.11})$$

Logaritmând relația (VIII.11) se obține:

$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14 \quad (\text{VIII.12})$$

unde:

- logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen $[H^+]$ se numește **pH**:

$$\text{pH} = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]} \quad (\text{VIII.13})$$

- logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor hidroxil $[OH^-]$ se numește **pOH**:

$$\text{pOH} = -\log [OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]} \quad (\text{VIII.14})$$

Prin urmare, relația (VIII.12) se mai poate scrie:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (\text{VIII.15})$$

Deoarece în apa pură $[H^+] = [OH^-]$, rezultă că la 25 °C:

$$K_w = [H^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14}$$

$$\text{sau} \quad [H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}, \quad \text{în mol } / \ell$$

$$\text{adică} \quad \text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Folosind noțiunile de pH sau pOH putem clasifica soluțiile în trei categorii:

- soluții acide pentru care $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$ deci au $\text{pH} < 7 < \text{pOH}$
- soluții neutre pentru care $[H^+] = 10^{-7} = [OH^-]$ deci au $\text{pH} = 7 = \text{pOH}$
- soluții bazice pentru care $[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$ deci au $\text{pH} > 7 > \text{pOH}$

Pentru determinarea pH-ului unei soluții se pot utiliza indicatorii, metoda potențiometrică etc.

Indicatorii de pH sunt substanțe organice (acizi și baze slabe) care pot exista în două forme (de acid ÷ bază conjugată) ce se deosebesc prin culoarea lor. Ei au proprietatea de a-și schimba culoarea în funcție de pH-ul soluției în care se introduc, respectiv spunem că

virează. Schimbarea culorii nu este bruscă, ci într-un anumit domeniu de pH, numit interval de viraj (Tabelul VIII.3).

Tabelul VIII.3. Indicatori de pH (indicatori acido - bazici)

Indicatorul	Culoarea înaintea intervalului de viraj	Interval de viraj	Culoarea după intervalul de viraj
Metilorange	roșie	3,1 – 4,4	galbenă
Turnesol	roșie	4,7 – 8,2	albastră
Fenolftaleină	incoloră	8,3 – 10,0	roșie
Galben de alizarină G	incoloră	10,1 – 12,1	galbenă

Metoda potențimetrică permite determinarea pH-ului unei soluții folosind un pH-metru. El este un sistem de electrozi din care unul este indicator de pH iar celălalt este un electrod de referință (de obicei de calomel). Principiul metodei este măsurarea concentrației ionilor de hidrogen, $[H^+]$, pe baza proporționalității ei cu potențialul electric ce apare între cei doi electrozi introduși în soluția respectivă.

1.1.4. Teoria protolitică a acizilor și bazelor

În decursul timpului au fost lansate o serie de teorii care permit definirea substanțelor cu caracter acid sau bazic.

Astfel, S.A. Arrhenius (1884) definește **acizii** ca fiind acele substanțe care, în soluție apoasă, disociază în *ioni de hidrogen* (H^+) și anioni, iar **bazele** ca fiind substanțele care în soluție apoasă disociază în *ioni hidroxil* (OH^-) și cationi:



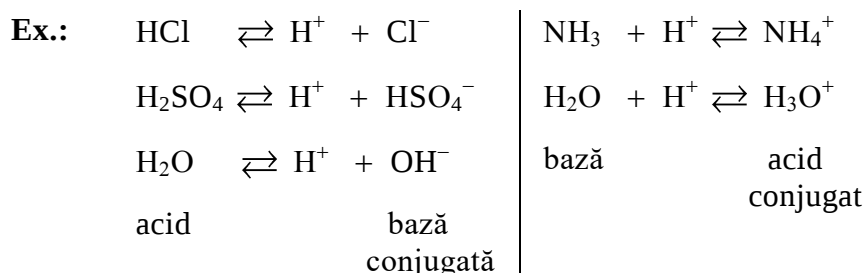
Pentru chimia soluțiilor de electroliți cea mai utilă este **teoria transferului de protoni** sau **teoria protolitică** (J.N. Brønsted, T.M. Lowry, 1923). Ea definește **acizii** ca fiind *substanțele capabile să cedeze protoni (ioni de hidrogen, H^+)*, iar **bazele** *substanțele capabile să accepte protoni*.

Conform teoriei protolitice, un acid prin cedarea protonului se transformă într-o *bază conjugată*, iar o bază prin acceptarea protonului se transformă într-un *acid conjugat*:

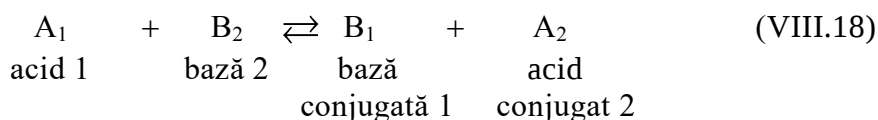




Deci, oricărui acid îi corespunde o singură bază conjugată și, oricărei baze îi corespunde un singur acid conjugat, ale căror tării au caracter opus.



Cele două procese (VIII.16) și (VIII.17) nu pot avea loc separat, respectiv un acid va ceda un proton doar dacă există în mediul respectiv o bază care să-l accepte:



Acestea sunt **reacțiile acid - bază, cu transfer de protoni**, numite și **reacții protolitice**. Din aceste reacții rezultă perechi de acid - bază conjugată.

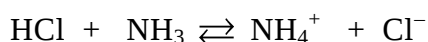
În aceste procese se stabilesc echilibre chimice, numite **echilibre ionice cu schimb de ioni (echilibre protolitice)** sau **echilibre acido - bazice**.

Exemple de reacții protolitice:

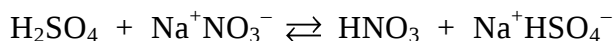
- ionizarea acizilor:



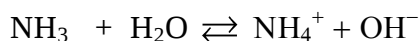
- reacția de neutralizare dintre un acid și o bază:



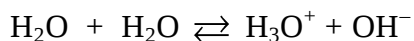
- reacția de dezlocuire a unui acid mai slab sau mai stabil dintr-o sare, de către un acid mai tare sau mai instabil:



- ionizarea bazelor:



- reacția de autoprotoliză a apei:

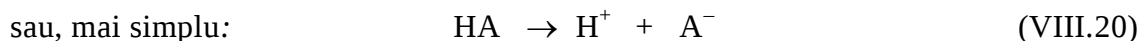


1.1.5. Ioni în soluțiile de acizi, baze și săruri

a) Ionizarea acizilor:

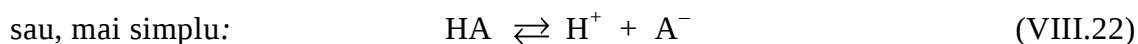
Acizii sunt electroliți care în apă ionizează total (acizii tari) sau parțial (acizii slabi):

- pentru acizii tari procesul de ionizare este total:



Ex.: HCl, HBr, H₂SO₄, HNO₃ etc.

- pentru acizii slabi sau moderați ionizarea este un echilibru reversibil:



Pentru reacțiile (VIII.21 și 22) se aplică legea acțiunii maselor, putându-se calcula constanta de echilibru:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{sau} \quad K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{VIII.23})$$

În cazul soluțiilor diluate, concentrația solventului (apa) se poate considera constantă și se include în constanta de echilibru, care devine:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad \text{sau} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{VIII.24})$$

unde **K_a** se numește **constantă de aciditate** (constantă de ionizare) a acidului HA.

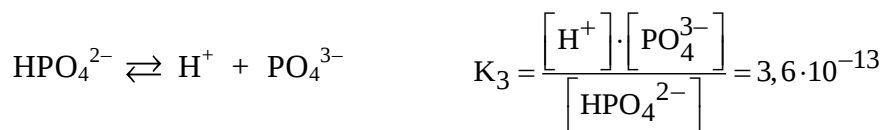
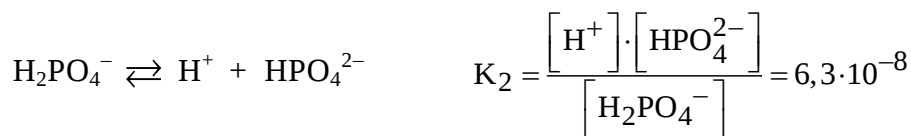
Un acid este cu atât mai slab cu cât K_a are o valoare mai mică, și invers (Tabelul VIII.4).

Tabelul VIII.4. Constanta de aciditate, K_a, a unor acizi (la 25 °C)

Acidul	K _a	Acidul	K _a
H ₂ SO ₃	1,2 · 10 ⁻²	H ₂ CO ₃	4,3 · 10 ⁻⁷
H ₃ PO ₄	7,5 · 10 ⁻³	H ₂ S	1 · 10 ⁻⁷
HF	7,2 · 10 ⁻⁴	HCN	4 · 10 ⁻¹⁰
HNO ₂	4,5 · 10 ⁻⁴	H ₂ O	1 · 10 ⁻¹⁴
CH ₃ – COOH	1,8 · 10 ⁻⁵		

Acizii polivalenți (polibazici) ionizează în trepte, pentru fiecare fiind caracteristică o anumită constantă de disociere.

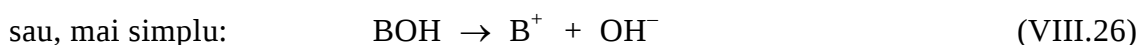




b) Ionizarea bazelor:

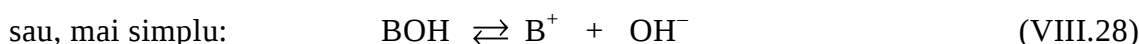
Bazele sunt electroliți care în apă disociază total (bazele tari) sau parțial (bazele slabe):

- pentru bazele tari procesul de disociere este total:



Ex.: hidroxizii alcalini (KOH, NaOH etc.) și alcalino – pământoși ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ etc.)

- pentru bazele slabe sau moderate disocierea este un echilibru reversibil:



Prin urmare, se poate aplica legea acțiunii maselor:

$$K = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{VIII.29})$$

sau
$$K = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} \quad (\text{VIII.30})$$

În cazul soluțiilor diluate, concentrația apei din relația (VIII.29) se poate considera constantă, incluzând-se în constanta de echilibru, care devine:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad \text{sau}$$

$$K_b = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} \quad (\text{VIII.31})$$

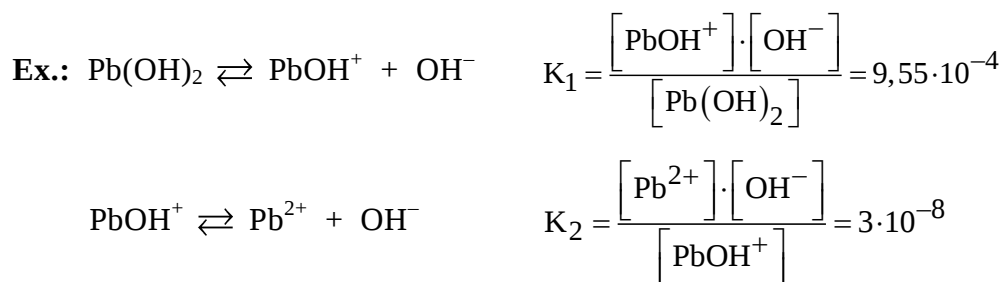
unde **K_b** este **constantă de bazicitate** (constantă de ionizare) a bazei BOH.

O bază este cu atât mai slabă cu cât K_b are o valoare mai mică, și invers (Tabelul VIII.5).

Tabelul VIII.5. Constanta de bazicitate, K_b , a unor baze (la 25 °C)

Baza	K_b	Baza	K_b
metilamina, $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$
etilamina, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	anilină, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$	$4,6 \cdot 10^{-10}$
amoniac, NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$	H_2O	$1 \cdot 10^{-14}$

Bazele polivalente (poliacide) disociază în trepte, pentru fiecare fiind caracteristică o anumită constantă de disociere:



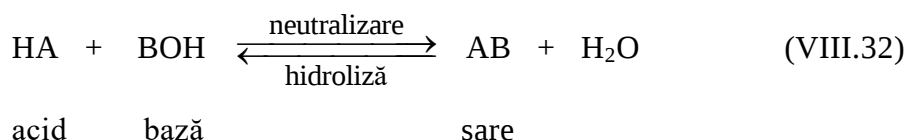
În Tabelul VIII.6 se prezintă clasificarea electroliților (acizi și baze) în funcție de gradul de disociere α și de constanta de disociere K_d (respectiv K_a și K_b).

Tabelul VIII.6. Clasificarea electroliților (acizi și baze)

Electrolit	α		K_d (K_a sau K_b)	Exemple
Tare	0,5 – 1	50 – 100 %	$10^{-1} \div 10^0$	- acizi minerali: HCl , HBr , H_2SO_4 , HNO_3 etc. - hidroxizi alcalini (NaOH , KOH etc.) și alcalino-pământoși ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ etc.)
Tărie mijlocie	0,01 – 0,5	1 – 50 %	$10^0 \div 10^{-4}$	- o serie de acizi și baze anorganice sau organice
Slab	< 0,01	< 1 %	$10^{-4} \div 10^{-14}$	- acizi anorganici: H_2CO_3 , HNO_2 , H_2SO_3 , H_2S etc. - acizi organici: $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ etc. - bazele organice (amine) și unele baze anorganice (NH_3 etc.)

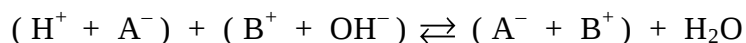
c) Ionizarea sărurilor:

Sărurile sunt substanțe ionice, solide, cristaline, care provin în urma reacției de neutralizare dintre un acid și o bază:



Dacă acidul și baza sunt tari, atunci reacția este totală. Dacă acidul și / sau baza sunt slabi, atunci reacția de neutralizare este limitată de reacția opusă numită reacție de hidroliză.

Deoarece procesul are loc în apă și dacă ținem cont de disocierea participanților la reacție, atunci reacția (VIII.32) se scrie:



Prin reducerea termenilor rezultă:



Deci, neutralizarea unui acid cu o bază este de fapt reacția dintre ionii apei.

După cum acizii și bazele pot fi tari sau slabi, rezultă patru tipuri de săruri:

- săruri provenite din acid tare și bază tare:

Ex.: NaCl, K₂SO₄, NaNO₃ etc.

- săruri provenite din acid slab și bază tare:

Ex.: CH₃ – COONa, Ca(HCO₃)₂, Na₂S etc.

- săruri provenite din acid tare și bază slabă:

Ex.: NH₄Cl, Fe₂(SO₄)₃, AlCl₃ etc.

- săruri provenite din acid slab și bază slabă:

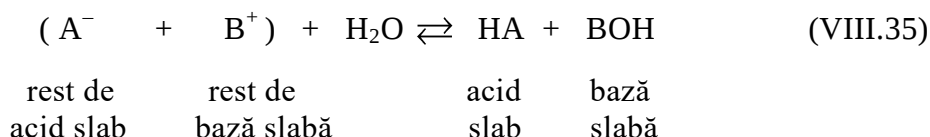
Ex.: CH₃ – COONH₄, CuCO₃, AgNO₂ etc.

O sare solubilă în apă, în funcție de natura ei, poate să suporte două procese în prezența apei:

1) procesul de disociere în ioni (este un proces fizic):



2) procesul de hidroliză, care este reacția dintre ionii sării (dacă provin din acid slab sau bază slabă) și apă (este un proces chimic):



Singurele săruri care nu pot hidroliza sunt sărurile provenite din acizi tari și baze tari. Ele doar disociază în apă și sunt electroliți tari.

Reacțiile de hidroliză sunt reacții reversibile (de echilibru) și intră în categoria echilibrelor ionice cu schimb de protoni. Prin urmare, sărurile, care sunt electroliți tipici, pot fi caracterizate prin:

- **gradul de hidroliză** (α_h); el se poate defini în mod similar cu gradul de disociere (α):

$$\alpha_h = \frac{n}{N} \quad (\text{VIII.36})$$

unde: n = numărul de molecule de sare hidrolizate;

N = numărul total de molecule de sare dizolvate.

El apreciază gradul de avansare (de conversie) al reacției de hidroliză; cu cât α_h are o valoare mai mare cu atât sarea hidrolizează mai puternic.

- **constanta de hidroliză** (K_h); expresia sa se obține aplicând legea acțiunii maselor echilibrului chimic stabilit în reacția de hidroliză (VIII.35). Valoarea ei depinde K_a (sau K_b) a acidului (sau bazei) din care provine sarea, făcând aprecieri asupra gradului de producere al reacției de hidroliză.

1. Hidroliza sărurilor provenite din acid slab și bază tare:

În acest caz are loc doar reacția dintre ionul sării provenit din acidul slab (este bază conjugată tare) și apă:



rezultând soluții cu pH bazic ($pH > 7$) datorită existenței în soluție a ionilor OH^- .

Aplicând legea acțiunii maselor și considerând că $[H_2O] = \text{const.}$, se obține constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{[HA] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[A^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (\text{VIII.38})$$

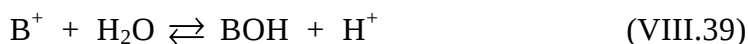
unde: K_w = produsul ionic al apei;

K_a = constanta de aciditate a acidului HA.

Deci, în cazul sărurilor provenite din acid slab și bază tare, hidroliza este cu atât mai avansată (K_h a sării este mai mare) cu cât acidul HA din care provine sarea este mai slab (K_a a acidului este mai mică).

2. Hidroliza sărurilor provenite din acid tare și bază slabă:

În acest caz are loc doar reacția dintre ionul sării provenit din baza slabă (este acid conjugat tare) și apă:



rezultând soluții cu pH acid ($pH < 7$) datorită existenței ionilor de H^+ în soluție.

Aplicând legea acțiunii maselor și considerând că $[H_2O] = \text{const.}$, se obține constanta de hidroliză:

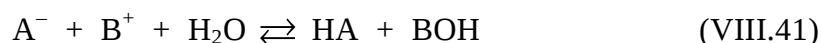
$$K_h = \frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{B}^+]} = \frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \quad (\text{VIII.40})$$

unde: K_b = constanta de bazicitate a bazei BOH.

Deci, în cazul sărurilor provenite din acid tare și bază slabă, hidroliza este cu atât mai avansată (K_h a sării este mai mare) cu cât baza din care provine sarea este mai slabă (K_b a bazei este mai mică).

3. Hidroliza sărurilor provenite din acid slab și bază slabă:

În acest caz, ambii ioni ai sării reacționează cu apa:



rezultând soluții neutre sau foarte slab acide ori foarte slab bazice.

Aplicând legea acțiunii maselor și considerând că $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const.}$, se obține constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{BOH}]}{[\text{A}^-] \cdot [\text{B}^+]} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{BOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-] \cdot [\text{B}^+] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad (\text{VIII.42})$$

Deci, în cazul sărurilor provenite din acid slab și bază slabă, hidroliza va fi cu atât mai avansată cu cât acidul și baza din care provine sarea sunt mai slabe.

1.2. Conducția electrică în soluțiile de electroliți

1.2.1. Viteza de migrare a ionilor în soluție

La trecerea curentului electric printr-un electrolit, ionii din soluție se deplasează spre electrozii de semn contrar, fenomen numit **migrarea ionilor** sau **conducția electrică a ionilor în câmp electric** (Fig. VIII.2).

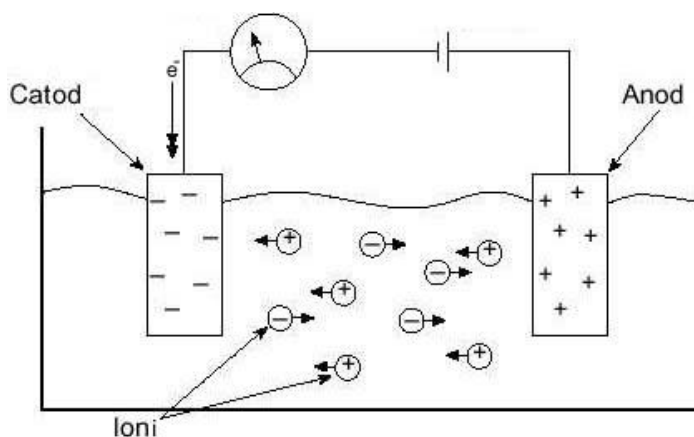


Figura VIII.2. Migrarea ionilor în câmp electric

Sub influența unei diferențe de potențial exterioare, ionii se vor deplasa fiecare cu o anumită viteză, numită **viteză de migrare a ionului** (Fig. VIII.3), care depinde de:

- natura ionului (prin suprafața și volumul lui);
- natura solventului;
- interacțiunile electrostatice dintre ioni;
- intensitatea câmpului electric exterior.

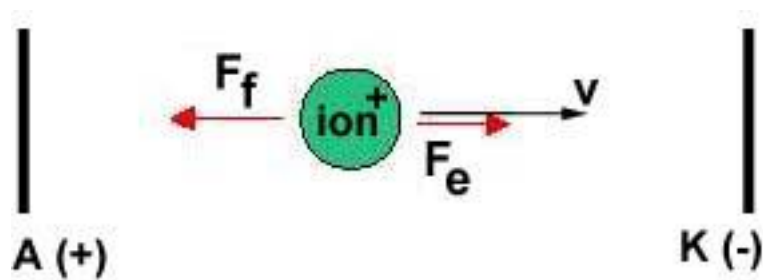


Figura VIII.3. Viteza de migrare a ionului în câmp electric

Mișcarea unui ion prin soluție, sub influența gradientului de potențial electric exterior, devine uniformă când *forța de frecare* (F_f) care acționează asupra ionului, egalează *forța electrostatică* (F_e) datorită căreia ionul se deplasează:

$$F_f = F_e \quad (\text{VIII.43})$$

Considerând ionul de formă sferică, F_f este dată de legea lui Stokes:

$$F_f = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v = R \cdot v \quad (\text{VIII.44})$$

unde: r = raza ionului;

η = viscozitatea mediului;

v = viteza de deplasare a ionului;

$R = 6 \pi \eta r$ = coeficient de frecare sau rezistență viscoasă Stokes.

În acord cu legea lui Coulomb, F_e pentru fiecare ion este:

$$F_e = Z \cdot e \cdot E = Z \cdot e \cdot \frac{dv}{dx} \quad (\text{VIII.45})$$

unde: $Z \cdot e$ = sarcina electrică a ionului (ionul are Z sarcini elementare e);

E = intensitatea câmpului electric exterior;

dv / dx = gradientul de potențial electric ce măsoară câmpul electric de intensitate E .

Deoarece $F_f = F_e$, rezultă:

$$R \cdot v = Z \cdot e \cdot \frac{dv}{dx}$$

de unde se obține **viteza de deplasare** a unui ion într-o soluție, sub influența unui câmp electric exterior:

$$v = \frac{Z \cdot e}{R} \cdot \frac{dv}{dx} \quad (\text{VIII.46})$$

respectiv: - pentru cationi:
$$v_{(+)} = \frac{Z_{(+)} \cdot e}{R_{(+)}} \cdot \frac{dv}{dx} = U_{(+)} \cdot \frac{dv}{dx} \quad (\text{VIII.47})$$

- pentru anioni:
$$v_{(-)} = \frac{Z_{(-)} \cdot e}{R_{(-)}} \cdot \frac{dv}{dx} = U_{(-)} \cdot \frac{dv}{dx} \quad (\text{VIII.48})$$

În aceste relații s-a notat cu $U_{(+)}$ și $U_{(-)}$ **mobilitatea electrochimică** a cationului, respectiv a anionului, numită și **viteză de migrare specifică**:

$$U_{(\pm)} = \frac{Z_{(\pm)} \cdot e}{R_{(\pm)}} = \frac{Z_{(\pm)} \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_{(\pm)}} \quad (\text{VIII.49})$$

Când un ion se deplasează sub acțiunea unui câmp electric de 1 V/cm, termenul $dv/dx = 1$, iar viteza de deplasare a ionului coincide cu mobilitatea sa:

$$v_{(\pm)} = U_{(\pm)} \quad , \text{ în } \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s} \quad (\text{VIII.50})$$

Deci, **mobilitatea** unui ion se poate defini ca fiind traseul parcurs de ion timp de 1 s sub acțiunea unui gradient de potențial de 1 V/cm.

Mobilitatea ionilor, U , este o mărimă caracteristică pentru fiecare specie ionică (Tabelul VIII.7) și depinde de sarcina și raza ionului, de viscozitatea și concentrația soluției, de temperatură și de natura solventului.

Studiile de conductibilitate ale soluțiilor de electroliți indică faptul că mobilitățile ionilor sunt proporționale cu conductivitățile echivalente limită ale ionilor respectivi:

$$U_{(+)} = \frac{\Lambda_{\infty(+)}}{k} \quad \text{și} \quad U_{(-)} = \frac{\Lambda_{\infty(-)}}{k} \quad (\text{VIII.51})$$

unde: k = constanta lui Faraday = 96500 C.

Relația (VIII.51) permite determinarea mobilităților ionilor în soluție de diluție infinită.

Tabelul VIII.7. Mobilitățile electrochimice (vitezele de migrare specifice) ale unor ioni, în soluții foarte diluate (la 25 °C)

Cationul	$U_{(+)}$ (cm ² / V · s)	Anionul	$U_{(-)}$ (cm ² / V · s)
H⁺	$36,25 \cdot 10^{-4}$	OH⁻	$20,55 \cdot 10^{-4}$
Na ⁺	$5,19 \cdot 10^{-4}$	F ⁻	$5,74 \cdot 10^{-4}$
K ⁺	$7,62 \cdot 10^{-4}$	Cl ⁻	$7,92 \cdot 10^{-4}$
Ag ⁺	$6,42 \cdot 10^{-4}$	Br ⁻	$8,10 \cdot 10^{-4}$
NH ₄ ⁺	$7,62 \cdot 10^{-4}$	NO ₃ ⁻	$7,40 \cdot 10^{-4}$
Mg ²⁺	$4,18 \cdot 10^{-4}$	SO ₄ ²⁻	$8,29 \cdot 10^{-4}$
Ca ²⁺	$6,16 \cdot 10^{-4}$	ClO ₄ ⁻	$6,97 \cdot 10^{-4}$
Zn ²⁺	$5,48 \cdot 10^{-4}$	CH ₃ – COO ⁻	$4,24 \cdot 10^{-4}$

1.2.2. Numere de transport

Transportul cantității de electricitate printr-o soluție de electrolit în timpul electrolizei se realizează cu ajutorul ionilor, fiecare tip de ioni transportând o anumită cantitate de electricitate. Datorită faptului că anionii și cationii au mobilități electrochimice diferite, rezultă că cele două specii ionice contribuie diferit la transportul curentului electric global într-o soluție de electrolit.

Pentru a putea exprima cantitativ contribuția fiecărei specii ionice la transportul curentului, *J.W. Hittorf* (1857) introduce așa numitele **numere de transport** $t_{(+)}$ și $t_{(-)}$ ale cationilor, respectiv anionilor. *Ele sunt definite ca fiind fracțiunea $i_{(+)}$ sau $i_{(-)}$ din curentul total i , transportată de o specie ionică:*

$$\text{- pentru cationi:} \quad t_{(+)} = \frac{i_{(+)}}{i} \quad (\text{VIII.52})$$

$$\text{- pentru anioni:} \quad t_{(-)} = \frac{i_{(-)}}{i} \quad (\text{VIII.53})$$

Deoarece curentul total i este suma tuturor curenților parțiali $i_{(+)}$ și $i_{(-)}$:

$$i = i_{(+)} + i_{(-)} \quad (\text{VIII.54})$$

$$\text{rezultă că:} \quad t_{(+)} + t_{(-)} = 1 \quad (\text{VIII.55})$$

De asemenea, cantitatea de electricitate transportată de fiecare ion este proporțională cu mobilitatea sa, deci:

$$\text{- pentru cationi:} \quad t_{(+)} = \frac{U_{(+)}}{U_{(+)} + U_{(-)}} \quad (\text{VIII.56})$$

- pentru anioni:
$$t_{(-)} = \frac{U_{(-)}}{U_{(+)} + U_{(-)}} \quad (\text{VIII.57})$$

respectiv:
$$\frac{t_{(+)}}{t_{(-)}} = \frac{U_{(+)}}{U_{(-)}} \quad (\text{VIII.58})$$

Prin urmare, plecând de la relațiile de mai sus și dacă se cunosc mobilitatea și numărul de transport ale unui ion din soluția unui electrolit binar, se pot calcula mobilitatea și numărul de transport ale celuilalt ion din soluție:

$$U_{(+)} = \frac{1-t_{(-)}}{t_{(-)}} \cdot U_{(-)} \quad (\text{VIII.59})$$

$$t_{(+)} = 1 - t_{(-)} = 1 - \frac{U_{(-)}}{U_{(+)} + U_{(-)}} \quad (\text{VIII.60})$$

Numărul de transport al ionilor *nu este caracteristic unei specii ionice* (spre deosebire de mobilitatea electrochimică), el depinzând de: natura ionului asociat din electrolit, concentrația soluției de electrolit, temperatură și natura solventului (prin constanta dielectrică a acestuia).

Studiile de conductibilitate ale soluțiilor de electroliți indică faptul că numerele de transport ale ionilor depind de conductivitatea echivalentă limită a acestora.

- pentru cationi:
$$t_{(+)} = \frac{\Lambda_{\infty(+)}}{\Lambda_{\infty}} \quad (\text{VIII.61})$$

- pentru anioni:
$$t_{(-)} = \frac{\Lambda_{\infty(-)}}{\Lambda_{\infty}} \quad (\text{VIII.62})$$

unde: $\Lambda_{\infty(+)}$, $\Lambda_{\infty(-)}$ = conductivitatea echivalentă a cationului, respectiv a anionului din soluția electrolitică;

Λ_{∞} = conductivitatea echivalentă limită a electrolitului.

În Tabelul VIII.8 se prezintă numerele de transport ale ionilor din soluții apoase de diverse concentrații ale unor electroliți, la temperatură constantă.

Tabelul VIII.8. Numerele de transport $t_{(+)}$ și $t_{(-)}$ ale cationilor, respectiv anionilor, în soluții apoase de diverse concentrații ale unor electroliți (la 25 °C)

Numere de transport			Concentrația soluției			
			0,01 n	0,10 n	0,50 n	1,00 n
Electrolitul	HCl	$t_{(+)}$	0,825	0,831	-	-
		$t_{(-)}$	0,174	0,168	-	-
	LiCl	$t_{(+)}$	0,328	0,316	0,300	0,287
		$t_{(-)}$	0,671	0,683	0,700	0,713
	NaCl	$t_{(+)}$	0,391	0,385	-	-
		$t_{(-)}$	0,608	0,614	-	-
	KCl	$t_{(+)}$	0,490	0,489	0,488	0,488
		$t_{(-)}$	0,509	0,510	0,511	0,511
	BaCl ₂	$t_{(+)}$	0,440	0,425	0,398	0,379
		$t_{(-)}$	0,560	0,574	0,601	0,620

După cum se observă, ionul Cl^- are numere de transport $t_{(-)}$ diferite, deci transportă cantități variabile de curent, în funcție de ionul asociat și în funcție de concentrația soluției, la o anumită temperatură, deși are aceeași mobilitate (de ex.: în soluțiile 0,1 n la 25 °C, mobilitatea electrochimică a ionului Cl^- este $U_{(-)} = 6,84 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$).

În cazul amestecurilor de mai mulți electroliți, la calcularea numerelor de transport ale ionilor din soluție se iau în calcul și concentrațiile acestora:

$$t_1 = \frac{c_1 \cdot U_1}{\sum c_i \cdot U_i} \quad (\text{VIII.63})$$

unde: t_1 = numărul de transport al ionului “1”, care are mobilitatea U_1 și este în concentrație c_1 în soluție;

$\sum c_i \cdot U_i$ = suma produselor dintre concentrația și mobilitatea tuturor speciilor ionice din amestec.

Pentru a aprecia proporția relativă în care ionii participă la transportul curentului, se exprimă raportul numerelor lor de transport din amestec.

Ex.: Fie un amestec de doi electroliți: HCl (soluție 10^{-4}n) și LiCl (soluție 1n) în care există ionii H^+ , Li^+ și Cl^- .

- numerele de transport ale cationilor se pot calcula astfel:

$$t_{(\text{H}^+)} = \frac{U_{(\text{H}^+)} \cdot c_{(\text{H}^+)}}{U_{(\text{H}^+)} \cdot c_{(\text{H}^+)} + U_{(\text{Li}^+)} \cdot c_{(\text{Li}^+)} + U_{(\text{Cl}^-)} \cdot c_{(\text{Cl}^-)}}$$

$$t_{(Li^+)} = \frac{U_{(Li^+)} \cdot c_{(Li^+)}}{U_{(H^+)} \cdot c_{(H^+)} + U_{(Li^+)} \cdot c_{(Li^+)} + U_{(Cl^-)} \cdot c_{(Cl^-)}}$$

Raportul numerelor de transport ale cationilor (H^+ și Li^+) din soluție este:

$$\frac{t_{(H^+)}}{t_{(Li^+)}} = \frac{U_{(H^+)} \cdot c_{(H^+)}}{U_{(Li^+)} \cdot c_{(Li^+)}} = \frac{33,71 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-4}}{3,5 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 9,6 \cdot 10^{-4} \sim 10^{-3}$$

Deci, cu toate că ionul H^+ este de 10 ori mai mobil decât ionul Li^+ , totuși el transportă de o mie de ori mai puțin curent comparativ cu ionul Li^+ , datorită concentrației sale extrem de mici.

Numerele de transport ale ionilor dintr-o soluție de electrolit se pot determina cu ajutorul mai multor metode:

- metoda de calcul, folosind relațiile (VIII.58) și (VIII.60);
- metoda experimentală, folosind celule de electroliză de tip Hittorf. Principiul metodei este măsurarea variației concentrației de electrolit ce se produce în spațiul anodic și cel catodic la electroliza în condiții determinate a soluției de electrolit.

1.2.3. Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliti

Conducția electrică în soluțiile de electroliti se poate exprima cantitativ prin o serie de mărimi electrice precum: rezistența electrică, rezistența specifică (rezistivitatea), precum și conductibilitatea electrică în diverse variante (specifică, molară etc.).

În conformitate cu legea lui Ohm, intensitatea I (în A) curentului electric care trece printr-un conductor este egală cu raportul dintre diferența de potențial U (în V) de la capetele conductorului și rezistența lui, R (în Ω):

$$I = \frac{U}{R} \quad (\text{VIII.64})$$

a) Rezistența electrică a soluțiilor de electroliti:

Rezistența electrică (R) a unei soluții de electrolit este dată de relația:

$$R = \rho \cdot \frac{\ell}{A} \quad (\text{VIII.65})$$

unde: R = rezistența electrică a soluției electrolitice (în Ω);

ℓ = lungimea coloanei de lichid dintre electrozi (în cm);

A = secțiunea coloanei de lichid (în cm^2);

ρ = **rezistența specifică** (sau **rezistivitatea**) electrolitului (în $\Omega \cdot \text{cm}$):

$$\rho = R \cdot \frac{A}{\ell} \quad (\text{VIII.66})$$

Prin urmare, analog cu rezistența unui rezistor (conductor metalic), *rezistența unui electrolit, dintr-o celulă de electroliză în curent continuu, este direct proporțională cu lungimea coloanei de lichid dintre electrozi (ℓ) și invers proporțională cu secțiunea coloanei de lichid (A).*

Rezistența electrică a unei soluții de electrolit se măsoară cu ajutorul unor punți de rezistență de tipul Wheatstone sau de tipul Kohlrausch (Fig. VIII.4).

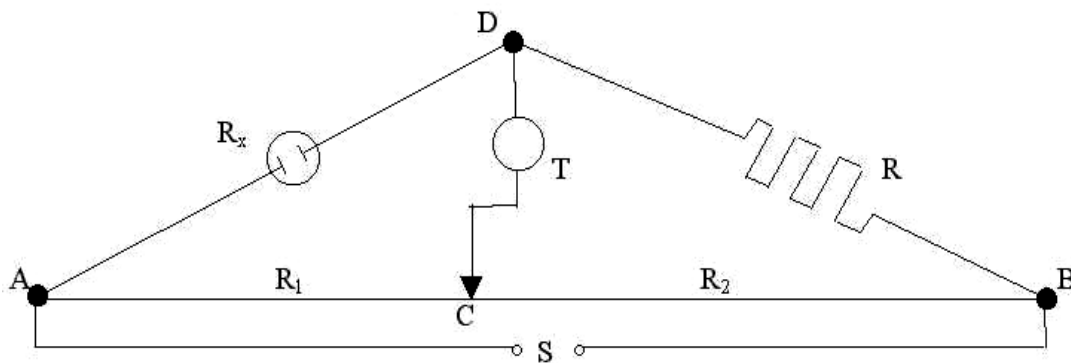


Figura VIII.4. Puntea de rezistență Kohlrausch

Puntea de rezistență Kohlrausch constă dintr-un fir calibrat AB, ale cărui capete se leagă la secundarul S al unei bobine de inducție sau la un oscilator electronic. R este rezistența etalon, iar R_1 și R_2 sunt rezistențe variabile care se pot modifica prin deplasarea cursorului C al punții cu fir. Ca instrument de zero (pentru echilibrarea punții) se poate folosi un galvanometru de curent alternativ sau un telefon T cu căști. Celula de conductibilitate conține soluția de electrolit de cercetat, a cărei rezistență R_x se determină cu relația:

$$R_x = R \cdot \frac{R_1}{R_2} \quad (\text{VIII.67})$$

Puntea se alimentează cu curent alternativ pentru a se evita procesul de polarizare a electrozilor care ar conduce la variația rezistenței soluției.

b) Conductibilitatea specifică a soluțiilor de electroliti:

Conductibilitatea specifică sau **conductivitatea** (λ) unei soluții de electrolit este inversul rezistivității ρ :

$$\lambda = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{A} \quad (\text{VIII.68})$$

unde: $\frac{1}{R} = C$ = conductanța electrică a soluției electrolitice (în Ω^{-1} sau S, unde S =

Siemens, 1 S = 1 Ω^{-1}).

Deci, **conductibilitatea specifică** sau **conductivitatea**, λ , a unei soluții de electrolit reprezintă conductanța $1/R$ a unei coloane de soluție electrolitică având lungimea de 1 cm și secțiunea de 1 cm², sau a unui volum de soluție de 1 cm³. Ea se exprimă în $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Mho / cm sau S / cm).

Conductivitatea soluțiilor de electroliți depinde de:

- concentrația soluției; la creșterea concentrației soluției, conductivitatea electrolitului crește, atinge un maxim, după care scade. Existența maximumului și a scăderii valorii lui λ la concentrații mari se explică prin fenomenul de asociere ionică (vezi paragraful VIII.1.1.2.);
- temperatură; de obicei λ crește cu creșterea temperaturii;
- natura solventului și viscozitatea soluției.

În Tabelul VIII.9 se prezintă valorile conductivității λ pentru o serie de soluții de electrolit de concentrații diferite, la diverse temperaturi.

Tabelul VIII.9. Variația conductivității λ cu concentrația soluției de electrolit (KCl) și cu temperatura

Concentrația soluției (g KCl / 1000 g soluție)	λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)		
	0 °C	18 °C	25 °C
1,00	$65,10 \cdot 10^{-3}$	$97,79 \cdot 10^{-3}$	$111,87 \cdot 10^{-3}$
0,10	$7,13 \cdot 10^{-3}$	$11,16 \cdot 10^{-3}$	$12,89 \cdot 10^{-3}$
0,01	$0,77 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$

Măsurarea experimentală a conductivității unei soluții de electrolit se reduce la măsurarea rezistenței sale (R), pe montaje de tip punte Wheatstone sau Kohlrausch. Aplicând relația (VIII.68) se calculează λ .

c) Conductibilitatea molară a soluțiilor de electroliți:

Spre deosebire de metale (conductori de ordinul I) la care conducția electrică se realizează printr-un flux de electroni, la soluțiile de electroliți (conductori de ordinul II) conductibilitatea electrică este asigurată de un flux de ioni.

Cum soluțiile de electroliți pot avea concentrații diferite în ioni, rezultă că și conductibilitățile lor electrice sunt diferite (vezi Tabelul VIII.9). Prin urmare, definirea conductibilității electrice a unei soluții de electrolit, în termeni de conductivitate λ , este insuficientă.

Deci, este necesară definirea unei noi mărimi electrice, numită **conductibilitate molară**, Λ_m , care ține cont și de concentrația soluției de electrolit:

$$\Lambda_m = \frac{\lambda}{c} = \lambda \cdot V \quad (\text{VIII.69})$$

unde: c = concentrația molară a soluției de electrolit (în mol /cm³);

V = volumul soluției de electrolit care conține 1 mol de electrolit (în cm³).

Folosind relația (VIII.68), se obține:

$$\Lambda_m = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{A} \cdot \frac{1}{c} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{A} \cdot V \quad (\text{VIII.70})$$

Deci, **conductibilitatea molară**, Λ_m , a unei soluții de electrolit reprezintă conductanța $1/R$ a unui mol de electrolit aflat într-un volum V (cm³) de soluție de electrolit. Se exprimă în cm² / Ω sau S · cm².

În Tabelul VIII.10 se prezintă conductibilitățile molare ale unor soluții de electroliți.

Tabelul VIII.10. Conductibilitățile molare, Λ_m , ale unor soluții de electroliți de concentrație 0,01 m (la 25 °C)

Electrolit	KCl	NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄
Λ_m (cm ² / Ω)	141,3	118,51	229,2	224,8

Conductibilitatea molară, Λ_m , este o mărime restrictivă, care permite comparația conductibilității electrice **doar** la soluțiile de electroliți care conțin ioni cu încărcări electrice identice (de ex.: Na⁺Cl⁻, K⁺Br⁻, H⁺Cl⁻ etc.).

d) Conductibilitatea echivalentă a soluțiilor de electroliți:

Pentru a putea compara conductibilitățile electrice ale tuturor tipurilor de electroliți (ce conțin ioni cu încărcări electrice identice sau diferite) este necesar să se definească un nou tip de conductibilitate, datorată unor cantități echivalente de sarcină electrică, numită **conductibilitate echivalentă**, Λ_e :

$$\Lambda_e = \frac{\Lambda_m}{Z} = \frac{\lambda}{c \cdot Z} = \frac{\lambda \cdot V}{Z} \quad (\text{VIII.71})$$

unde: Z = sarcina (valența) ionului;

$c \cdot Z$ = numărul de echiv. – g de ioni din 1 cm³ de soluție.

Folosind relația (VIII.68), obținem:

$$\Lambda_e = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{A} \cdot \frac{1}{c \cdot Z} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{A} \cdot \frac{V}{Z} \quad (\text{VIII.72})$$

Deci, *conductibilitatea echivalentă*, Λ_e , a unei soluții de electrolit reprezintă conductanța $1/R$ a unui echiv. - g de electrolit dintr-un volum V (cm^3) de soluție de electrolit. Se exprimă în $\text{cm}^2 / \Omega \cdot \text{echiv}$ sau $\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{echiv}$.

Conductibilitatea echivalentă a electroliților depinde de:

- concentrația soluției de electrolit; Λ_e crește odată cu scăderea concentrației soluției (respectiv cu creșterea diluției);
- temperatură; Λ_e crește cu creșterea temperaturii, fapt datorat scăderii viscozității soluției, precum și a accentuării procesului de disociere electrolitică.

În Tabelul VIII.11 se prezintă valorile conductibilității echivalente Λ_e ale unor soluții de electroliți de concentrații diferite, la diverse temperaturi.

Tabelul VIII.11. Variația conductibilității echivalente Λ_e cu concentrația soluției de electrolit și cu temperatura

Electrolitul	Λ_e (cm^2 / Ω)					
	soluție 0,001n		soluție 0,01n		soluție 0,1n	
	18 °C	25 °C	18 °C	25 °C	18 °C	25 °C
HCl	377	421,36	370	412	351	392,32
CH ₃ – COOH	41	47,6	14,3	14,3	4,6	5,2
NaOH	208	244,7	200	238,0	183	221,0
NH ₄ OH	28,0	–	9,6	–	3,3	–
NaCl	106,5	123,74	101,95	118,51	92,0	111,06
CH ₃ – COONa	75,2	88,5	70,2	83,76	61,1	72,80
NH ₄ Cl	127,3	–	122,1	–	110,7	–
MgCl ₂	106,35	124,11	98,1	114,55	83,4	97,10
CaCl ₂	111,95	130,36	103,4	120,36	88,2	108,47

e) Conductibilitatea echivalentă limită a soluțiilor de electroliți:

Conductibilitatea echivalentă (Λ_e) crește cu scăderea concentrației soluției de electrolit, respectiv crește cu diluția ($\log V$ sau $\log 1/c$), tinzând spre o valoare limită, maximă, la diluție infinită (Fig. VIII.5).

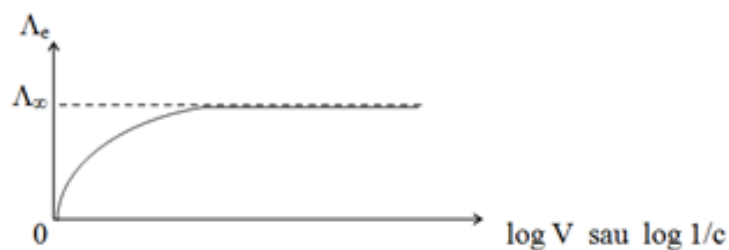


Figura VIII.5. Variația conductibilității echivalente Λ_e cu diluția soluției de electrolit, respectiv $\log V$ sau $\log (1/c)$

Valoarea maximă, limită, a conductibilității echivalente la diluție infinită se numește **conductibilitate echivalentă limită, Λ_∞** ; ea este o proprietate constantă, caracteristică fiecărui electrolit.

Deoarece în condițiile de mare diluție efectele interacțiunilor interionice sunt practic nule, rezultă că Λ_∞ poate constitui o bună bază de comparare a capacității electroconductoare a diverșilor electroliti (Tabelul VIII.12), la o temperatură dată.

Tabelul VIII.12. Conductibilitatea echivalentă limită Λ_∞ pentru diverși electroliti (la 25 °C)

Electrolitul	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	KOH	NaOH	KCl	NaCl	KNO ₃
Λ_∞ (cm ² /Ω)	426,1	421,2	429,8	271,1	247,9	149,8	126,4	144,9
electroliti tari								

Electrolitul	CH ₃ – COOH	H ₂ CO ₃	NH ₄ OH
Λ_∞ (cm ² /Ω)	390,7	419,1	271,0
electroliti slabi			

Determinarea conductibilității limită Λ_∞ se realizează cunoscând variația conductibilității echivalente Λ_e cu concentrația soluției de electrolit, variație ce depinde de tipul electrolitului (Fig. VIII.6).

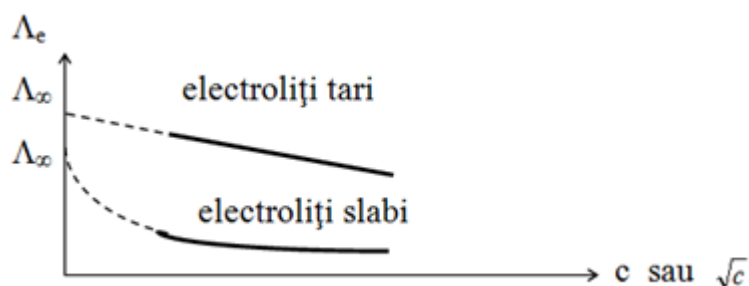


Figura VIII.6. Variația conductibilității echivalente Λ_e cu concentrația ($\sqrt{c}$) soluției de electrolit

Spre deosebire de electroliții slabi, la electroliții tari conductibilitatea echivalentă (Λ_e) variază liniar cu concentrația soluției (c), variație redată de **legea rădăcinii pătrate** numită și **relația lui Kohlrausch pentru electroliții tari** (legea I a lui Kohlrausch):

$$\Lambda_e = \Lambda_\infty - A \cdot \sqrt{c} \quad (\text{VIII.73})$$

unde: A = constantă dependentă de natura electrolitului.

Valorile lui Λ_∞ pentru electroliții tari (Tabelul VIII.12) se obțin prin reprezentarea grafică a valorilor lui Λ_e în funcție de $\sqrt{c}$ (Fig. VIII.6) și extrapolarea dreptei obținute la $c = 0$.

Conductibilitatea echivalentă limită Λ_∞ a unui electrolit binar se poate determina aplicând **legea migrării independente a ionilor** (legea a II-a a lui Kohlrausch):

$$\Lambda_\infty = \Lambda_{\infty(+)} + \Lambda_{\infty(-)} \quad (\text{VIII.74})$$

unde: $\Lambda_{\infty(+)}$, $\Lambda_{\infty(-)}$ = conductibilitățile ionice echivalente limită ale cationilor și anionilor existenți în soluția de electrolit (Tabelul VIII.13).

Tabelul VIII.13. Conductibilități ionice echivalente limită, Λ_{∞} , pentru o serie de ioni în soluții apoase cu diluție infinită

Cationul	$\Lambda_{\infty (+)}$ (cm ² /Ω)		Anionul	$\Lambda_{\infty (-)}$ (cm ² /Ω)	
	18 °C	25 °C		18 °C	25 °C
H⁺	315,00	349,80	OH⁻	174,00	197,60
Li ⁺	32,55	38,69	F ⁻	47,60	55,60
Na ⁺	42,60	50,11	Cl ⁻	66,30	76,34
K ⁺	63,65	73,50	Br ⁻	68,20	78,14
NH ₄ ⁺	63,60	73,40	I ⁻	66,80	76,97
Ag ⁺	53,25	61,92	NO ₃ ⁻	62,60	71,44
½ Mg ²⁺	44,60	53,06	CH ₃ – COO ⁻	35,00	40,90
½ Ca ²⁺	50,40	59,50	HS ⁻	57,00	65,00
½ Cu ²⁺	45,30	56,60	½ CO ₃ ²⁻	60,50	69,30
½ Zn ²⁺	45,00	52,80	½ SO ₄ ²⁻	68,70	80,00

Ionii H⁺ și OH⁻ au conductibilități excepțional de mari, comparativ cu celelalte specii ionice, fapt datorat mobilității lor foarte ridicate. Mișcarea rapidă a acestor ioni se explică printr-un transfer de protoni dintre ei și moleculele de apă vecine.

Cu ajutorul datelor din Tabelul VIII.13 se pot calcula ușor, folosind relația (VIII.74), conductibilitățile echivalente limită Λ_{∞} ale tuturor electroliților, mai ales în cazul când determinările experimentale întâmpină dificultăți.

Ex.: pentru acidul acetic, la 25 °C:

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{-COO}^-) + \Lambda_{\infty}(\text{H}^+) = 40,90 + 349,80 = 390,7 \text{ cm}^2 / \Omega$$

Conductibilitățile echivalente limită ale ionilor sunt proporționale cu mobilitățile lor:

$$\Lambda_{\infty (+)} = k \cdot U_{(+)} \quad \text{și} \quad \Lambda_{\infty (-)} = k \cdot U_{(-)} \quad (\text{VIII.75})$$

unde: k = constanta lui Faraday = 96 500 C.

Această relație permite determinarea mobilității ionilor la diluție infinită.

Prin urmare, conductibilitatea echivalentă limită, Λ_{∞} , a unui electrolit devine proporțională cu mobilitățile ionilor constituenți:

$$\Lambda_{\infty} = k \cdot (U_{(+)} + U_{(-)}) \quad (\text{VIII.76})$$

Din ecuațiile (VIII.75) și (VIII.76), ținând cont și de relațiile (VIII.56) și (VIII.57), rezultă:

$$\frac{\Lambda_{\infty(+)}}{\Lambda_{\infty}} = \frac{U_{(+)}}{U_{(+)} + U_{(-)}} = t_{(+)} \quad (\text{VIII.77})$$

$$\frac{\Lambda_{\infty(-)}}{\Lambda_{\infty}} = \frac{U_{(-)}}{U_{(+)} + U_{(-)}} = t_{(-)} \quad (\text{VIII.78})$$

$$\text{sau} \quad \frac{\Lambda_{\infty(+)}}{\Lambda_{\infty(-)}} = \frac{t_{(+)}}{t_{(-)}}$$

relații ce permit calcularea numerelor de transport ale ionilor la diluție infinită.

1.2.4. Electroliți tari și electroliți slabi

Măsurătorile de conductibilitate în soluțiile de electroliți conduc la concluzia că există două tipuri de electroliți:

- **electroliți tari**, la care conductibilitatea echivalentă Λ_e este mare chiar și în soluții relativ concentrate; ea nu variază decât puțin cu concentrația soluției. Din această categorie fac parte:

- toate sărurile (de ex.: NaCl, KBr, KNO₃, Na₂SO₄, Na₂CO₃, CH₃ – COONa, NH₄Cl etc.);
- acizii minerali (de ex.: HCl, HI, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ etc.);
- hidroxizii alcalini și alcalino-pământoși solubili (de ex.: NaOH, KOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ etc.);

- **electroliți slabi**, la care conductibilitatea echivalentă Λ_e este mai mică, dar crește mult cu diluarea soluției, fără însă a atinge valorile Λ_e ale electroliților tari (Tabelul VIII.14). Din această categorie fac parte:

- acizii organici (de ex.: CH₃ – COOH, C₆H₅ – COOH etc.);
- acizi anorganici (de ex.: H₂S, H₂CO₃, HCN etc.);
- unele baze anorganice (amoniacul, NH₃);
- bazele organice (de ex.: CH₃ – NH₂, C₆H₅ – NH₂ etc.).

Tabelul VIII.14. Conductibilitățile echivalente Λ_e (în cm^2 / Ω) pentru o serie de electroliți tari și slabi (la 18 °C)

Concentrația soluției (moli / ℓ)	Electroliți tari			Electroliți slabi	
	KCl	NH ₄ Cl	CH ₃ – COOK	NH ₄ OH	CH ₃ – COOH
1,0000	98,3	97,0	63,4	0,89	1,32
0,1000	112,0	110,7	83,8	3,8	4,6
0,0100	122,4	122,1	94,0	9,6	14,3
0,0010	127,3	127,3	98,3	28,0	41,0
0,0001	129,1	129,2	100,0	66,0	107,0
0 (Λ_∞)	130,1	129,9	100,1	238,0	350,0

Conductibilitatea echivalentă limită Λ_∞ a electroliților se determină diferit, în funcție de tipul electrolitului:

- la **electroliții tari**, pentru care conductibilitatea echivalentă Λ_e variază liniar cu concentrația (vezi relația (VIII.73) a lui Kohlrausch), conductibilitatea echivalentă limită Λ_∞ se determină prin măsurarea directă a lui Λ_e la concentrații finite și apoi extrapolarea grafică a rezultatelor la $c = 0$ (Fig. VIII.6);

- la **electroliți slabi**, Λ_e variază neliniar cu concentrația și deci relația (VIII.73) nu mai este valabilă. În acest caz, Λ_∞ se calculează din conductibilitățile ionice echivalente limită (vezi ecuația (VIII.74) și Tabelul VIII.13).

În cele discutate anterior s-a arătat că electroliții se pot deosebi unii de alții prin gradul de disociere electrolitică (α) și constanta de disociere (K_d). Aceste mărimi, din punct de vedere electrochimic, sunt interdependente cu conductibilitatea fiecărui electrolit în parte:

- **pentru electroliți slabi**: conductibilitatea electrică depinde de gradul de disociere al electrolitului:

$$\alpha = \frac{\Lambda_e}{\Lambda_\infty} \quad (\text{VIII.79})$$

iar legea diluției a lui Ostwald devine:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda_e^2 \cdot c}{\Lambda_\infty \cdot (\Lambda_\infty - \Lambda_e)} \quad (\text{VIII.80})$$

Deci, în cazul electroliților slabi conductibilitatea depinde de gradul de disociere (α) și constanta de disociere (K_d) ale electrolitului, implicit de concentrația soluției și de temperatură.

Metoda cea mai practică de determinare a lui α și a lui K_d pentru un electrolit slab se bazează pe măsurarea conductibilității echivalente la o anumită concentrație a soluției (Λ_e) și la diluție infinită (Λ_∞).

- **pentru electrolizii tari:** doar o parte din ionii din soluție participă efectiv la transportul curentului electric, restul fiind blocați de interacțiunile electrostatice (vezi paragraful VIII.1.1.2.).

Prin urmare, fracțiunea f_c de ioni liberi din numărul total posibil de ioni dintr-o soluție de electrolit cu concentrația c , ioni care iau parte efectiv la transportul curentului reprezintă **coeficientul de activitate** sau de **conductibilitate**, f_c , al electrolitului. El este determinat prin măsurători de conductibilitate, fiind dat de relația:

$$f_c = \frac{\Lambda_e}{\Lambda_\infty} \quad (\text{VIII.81})$$

relație asemănătoare cu relația (VIII.79) corespunzătoare electrolizilor slabi.

Expresiile (VIII.79) și (VIII.81) se pot reuni într-o ecuație generală ce definește conductibilitatea oricărui tip de electrolit:

$$\Lambda_e = \alpha \cdot f_c \cdot \Lambda_\infty \quad (\text{VIII.82})$$

unde: $\alpha = 1$ doar în cazul electrolizilor tari;

$f_c = 1$ doar în cazul electrolizilor slabi.

2. PROCESE DE ELECTROD.

ECHILIBRE IONICE CU SCHIMB DE ELECTRONI

Electrochimia se ocupă cu studiul transformării energiei chimice în energie electrică, și invers. Aceste transformări se produc în anumite dispozitive, precum:

- **pilele galvanice** în care se obține energie electrică pe seama unor reacții chimice;
- **celulele de electroliză** unde energia electrică se utilizează pentru realizarea unor reacții chimice, cu obținerea anumitor substanțe.

*Transformările chimice care au loc la cei doi electrozi (catodul și anodul) ai unei pile galvanice sau celule de electroliză se numesc **procese electrochimice** sau **procese de electrod**.*

Aceste procese sunt **reacții de tip redox**, adică reacții cu schimb de electroni între două sau mai multe particule care există în sistemul respectiv. O reacție redox este rezultatul a două procese care au loc simultan, numite oxidare și reducere.

Reacția redox	
Oxidarea	Reducerea
- este procesul în care o particulă (numită agent reducător) cedează electroni: $X^0 - z \cdot e^- \rightleftharpoons X^{+z}$ sau $\text{Red}_1 - z \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Ox}_1 \quad (\text{VIII.83})$	- este procesul în care o particulă (numită agent oxidant) acceptă electroni: $Y^0 + z \cdot e^- \rightleftharpoons Y^{-z}$ sau $\text{Ox}_2 + z \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Red}_2 \quad (\text{VIII.84})$
Exemple de reducători: - metalele; - H_2, CO etc.; - în general, atomi sau ioni care își pot <u>mări</u> starea de oxidare.	Exemple de oxidanți: - nemetalele - O_2, H_2O_2 etc.; - în general, atomi sau ioni care își pot <u>micșora</u> starea de oxidare.

Curentul electric continuu poate funcționa ca un reducător sau un oxidant foarte puternic și de aceea multe procese redox (de ex., electroliza) se petrec sub acțiunea lui.

Într-o reacție redox, numărul de electroni cedați este egal cu numărul de electroni acceptați, deci sarcina electrică rămâne aceeași peste tot ansamblul de particule participante. În reacțiile redox, concomitent cu transferul de electroni, are loc și modificarea stării de oxidare (S.O., vezi paragraful I.3.1.) a unor particule din compuşii participanți la reacție. Prin urmare, reacțiile redox se mai definesc și reacții de modificare a stării de oxidare.

În sistemele oxido - reducătoare se produc reacții de echilibru, numite echilibre cu schimb de electroni sau echilibre redox, de tipul:



Reacția (VIII.85) este însumarea celor două semireacții redox (VIII.83) și (VIII.84).

Pentru echilibrele cu schimb de electroni se aplică teoria transferului de electroni (L.P. Pissarjevski), analoagă cu teoria transferului de protoni. Conform acestei teorii, echilibrele cu schimb de electroni se stabilesc între o formă redusă (Red) și o formă oxidată (Ox), unde:

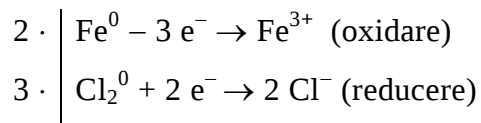
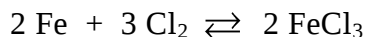
- forma redusă (Red) este o specie chimică ce poate să cedeze electroni;
- forma oxidată (Ox) este o specie chimică ce poate să accepte electroni.

Perechile (Red_1 , Ox_1) și (Red_2 , Ox_2) se numesc cupluri redox sau perechi formă oxidată ÷ formă redusă, conjugate.

Unele echilibre redox sunt total deplasate spre dreapta, îndeosebi atunci când unul din produșii de reacție părăsește sistemul (este un gaz sau un precipitat).

În cazul reacțiilor redox, făcând bilanțul electronic se pot stabili coeficienții stoechiometrici ai reacției redox studiate.

Ex: este echilibru redox următorul proces:



2.1. Noțiunea de electrod

Se numește **electrod** sistemul format din două faze (Fig. VIII.7):

- faza solidă, care este un conductor electronic (metal, grafit),
- faza lichidă, care este un conductor ionic (electrolit, soluție sau topitură),

în care există particule în stări de oxidare diferite și care pot schimba electroni între ele.

Procesele redox care au loc la suprafața de separație dintre cele două faze se numesc **procese de electrod**.

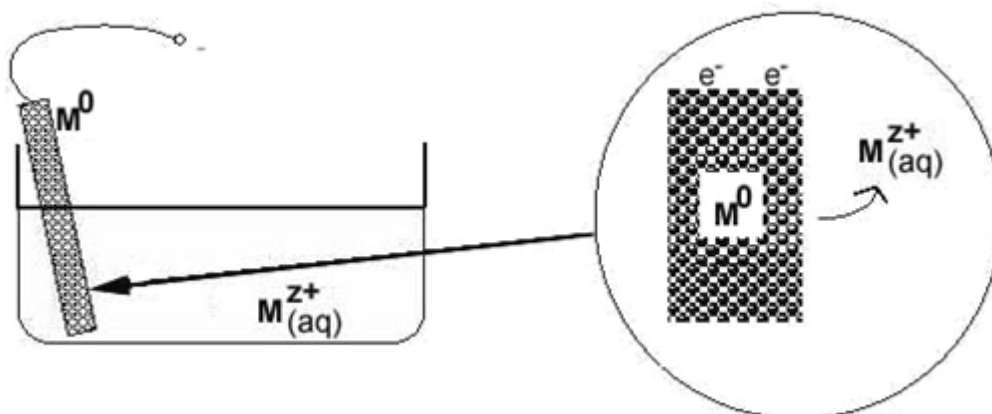
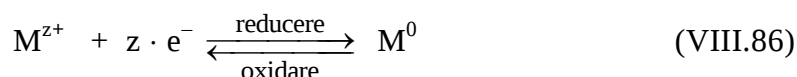


Figura VIII.7. Electrod ÷ procese de electrod

Electrozii reversibili se clasifică în următoarele specii:

- a) electrozi de specia I, care constau dintr-un metal imersat într-o soluție care conține ionii proprii metalului. Simbolul unui astfel de electrod este : $\text{M}^0 / \text{M}^{z+}$

Procesul de electrod la acești electrozi constă în trecerea particulelor încărcate electric (ionii metalici, M^{z+}) din electrolit în rețeaua metalică (atomii neutri, M^0) și invers:



Sensul în care decurge această reacție (fie reducere, fie oxidare) depinde de natura celui de al doilea electrod cu care se cuplează electrodul de mai sus.

Ex.: electrodul de zinc: $\text{Zn}_{(\text{s})} / \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$

electrodul de cupru: $\text{Cu}_{(\text{s})} / \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ etc.

Tot în categoria electrozilor de specia I sunt incluși și electrozii de gaze alcătuiți dintr-un metal inert (platină, aur etc.) introdus într-un sistem format dintr-un nemetal în stare gazoasă (H_2 , O_2 , Cl_2) barbotat într-o soluție ce conține ionii proprii (H^+ , OH^- , Cl^-).

Ex.: electrodul de hidrogen: $Pt / H_{2(g)} / H_{(aq)}^+$

electrodul de oxigen: $Pt / O_{2(g)} / OH_{(aq)}^-$ etc.

- b) electrozi de specia II, ce constau dintr-un metal acoperit cu o sare greu solubilă a metalului, imersat într-o soluție de electrolit (sare sau acid) care conține anionul comun sării insolubile.

Ex.: electrodul de argint: $Ag / AgCl_{(s)} / HCl_{(aq)}$

electrodul de calomel: $Hg / Hg_2Cl_{2(s)} / KCl_{(aq)}$ etc.

- c) electrozi redox, care sunt alcătuiți dintr-un metal inert (platină, aur etc.) imersat într-o soluție redox ce conține ioni în stări de oxidare diferite. Simbolul unui astfel de electrod este:

$Pt / \text{stare redusă} / \text{stare oxidată}$

Ex.: electrodul redox de staniu $Pt / Sn_{(aq)}^{2+}, Sn_{(aq)}^{4+}$ etc.

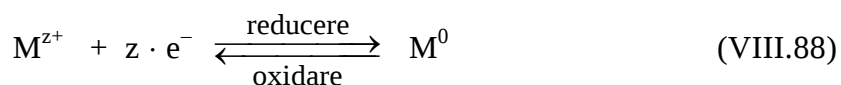
În general, toți electrozii reversibili sunt electrozi redox. Reacția la un electrod reversibil va fi de oxidare sau de reducere în funcție de electrodul cu care se cuplează, deci în funcție de diferența dintre potențialele celor doi electrozi din pila galvanică sau din celula de electroliză.

2.2. Potențialul de electrod

Pentru a defini noțiunea de potențial de electrod, să considerăm electrodul metalic simbolizat prin următorul lanț electrochimic:



unde la interfața solid / lichid are loc reacția redox reversibilă:

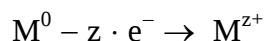


Potențialul de electrod reprezintă diferența de potențial care apare la interfața solid / lichid, respectiv metal / electrolit, ca urmare a schimbului de sarcini electrice (electroni) care are loc între aceștia, la echilibru.

Apariția potențialului de electrod, deci sensul în care va evolua reacția (VIII.88), a fost explicată de N. Nernst prin intermediul **teoriei osmotice a pilelor** (1889). Această teorie consideră că diferența de potențial se datorează faptului că potențialul chimic al ionilor metalici din soluție ($\mu_{M^{z+}}^0$) este diferit de cel al “ionilor” din metalul solid ($\mu_{M^0}^0$; conform

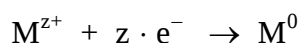
teoriei legăturii metalice în rețelele metalice nu sunt propriu-zis atomi de metal, ci ioni metalici; vezi și paragraful III.2.2.). Tendința spontană a ionilor metalici este de a trece din faza în care potențialul chimic este mai mare, în faza în care potențialul chimic este mai mic:

- **a) dacă** $\mu_{M^{z+}}^0 < \mu_{M^0}^0$ atunci “ionii” metalici (M^0) din metal vor trece în soluție sub formă de ioni (M^{z+}) în urma unui proces de oxidare:



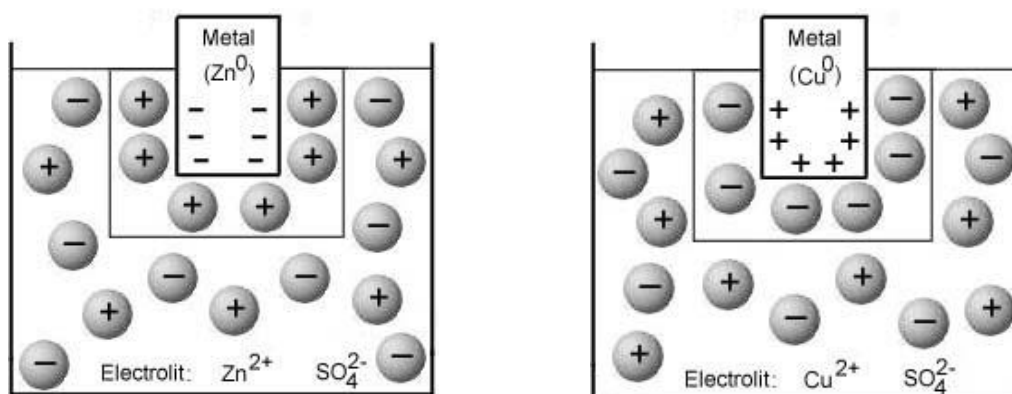
Electronii cedați de M^0 rămân pe placa metalică (care inițial era neutră din punct de vedere electric) încărcând-o negativ. În consecință, ea va atrage electrostatic ionii pozitivi din soluție.

- **b) dacă** $\mu_{M^{z+}}^0 > \mu_{M^0}^0$ atunci ionii metalici din soluție (M^{z+}) trec sub formă de atomi (M^0) printr-un proces de reducere:



depunându-se pe placa metalică, ce se încarcă pozitiv și va atrage ionii negativi din soluție.

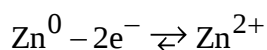
Deci, în ambele cazuri, în zona dintre cele două faze se va forma un strat compus din două substraturi cu încărcări electrice diferite numit **strat dublu electric** (Fig. VIII.8), a cărui grosime variază între $10^{-4} - 10^{-7}$ cm. Ca o consecință a acestei distribuții de sarcini electrice, în zona stratului dublu electric dintre metal și soluția de electrolit apare o diferență de potențial electrostatic care este chiar **potențialul de electrod** (ε).



a) metale active:

$$\mu_{M^{z+}}^0 < \mu_{M^0}^0$$

Ex: electrodul de zinc



b) metale inactive:

$$\mu_{M^{z+}}^0 > \mu_{M^0}^0$$

Ex: electrodul de cupru

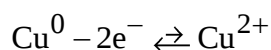


Figura VIII.8. Formarea stratului dublu electric la electrozii metalici

Potențialul de electrod (ε) se poate calcula din condiția generală de echilibru care presupune că, la echilibru, lucrul maxim util este nul ($L = 0$). În acest caz, ionii din sistem efectuează atât un lucru chimic care se datorează potențialului termodinamic (ΔG), respectiv potențialului chimic (μ , vezi paragraful V.6.4), cât și un lucru electric care se datorează diferenței de potențial electrostatic (potențial de electrod, ε) existent în stratul dublu electric.

Echilibrul se stabilește pentru o anumită diferență de potențial ε , numită **potențial de electrod** al electrodului respectiv, la care suma celor două lucruri (chimic și electric) este zero:

$$L = \Delta G + z \cdot F \cdot \varepsilon = 0 \quad (\text{VIII.90})$$

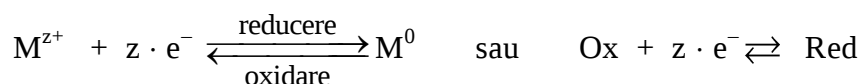
$$\text{sau} \quad \Delta G = - z \cdot F \cdot \varepsilon \quad (\text{VIII.91})$$

unde: $z \cdot F \cdot \varepsilon$ = lucrul electric, sau potențial electrostatic;

ΔG = lucrul chimic, potențial termodinamic sau potențial chimic:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \mu_2 - \mu_1 \quad \text{unde} \quad \mu = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln a$$

Dar valoarea potențialului chimic în sensul reacției de reducere:



este definit astfel:

$$\Delta G = \mu_{\text{red}} - \mu_{\text{ox}} = (\mu_{\text{red}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{red}}) - (\mu_{\text{ox}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{ox}}) \quad (\text{VIII.92})$$

Înlocuind ecuația (VIII.92) în (VIII.91) se obține relația de calcul a potențialului de electrod pentru orice electrod reversibil, numită **relația lui Nernst**:

$$\varepsilon = \frac{\mu_{\text{ox}}^0 - \mu_{\text{red}}^0}{z \cdot F} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (\text{VIII.93})$$

$$\text{sau} \quad \varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (\text{VIII.94})$$

unde: a_{ox} , a_{red} = activitățile forme oxidate, respectiv reduse;

R = constanta generală a gazelor = 8,314 J / mol · K;

T = temperatura absolută (în K);

z = valența ionului sau numărul de electroni schimbați;

F = numărul lui Faraday = 96 485 C;

ε = potențialul de electrod în condiții oarecare;

$\varepsilon^0 = (\mu_{\text{ox}}^0 - \mu_{\text{red}}^0) / z \cdot F$ = **potențialul de electrod standard**, care este o constantă caracteristică pentru fiecare tip de electrod.

Prin condiții standard se înțelege: $T_0 = 298 \text{ K}$, $p_0 = 1 \text{ atm}$ și $a_{\text{ox}}^0 = a_{\text{red}}^0 = 1$.

În cazul unui electrod metalic M^0/M^{z+} , deoarece activitatea metalului pur este $a_M^0 = a_{\text{red}} = 1$, relația (VIII.94) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{\text{ox}} \quad (\text{VIII.95})$$

Această relație definește potențialul de reducere al substanței considerate, în forma oxidată (în acest caz, ionul metalic M^{z+}).

2.2.1. Electrozi de referință. Determinarea potențialului de electrod

Este imposibil să se măsoare direct diferența de potențial dintre metal și soluția de electrolit, deci este imposibil să se măsoare direct potențialul de electrod singular. Pentru a măsura experimental potențialul de electrod al unui electrod oarecare, se folosește o celulă galvanică în care unul dintre electrozi este electrodul de analizat, iar celălalt este un electrod de referință al cărui potențial se cunoaște.

Practic, se măsoară forța electromotoare (f.e.m. sau E) a pilei galvanice respective, care este diferența de potențial electric dintre electrozii constituenți:

$$E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} \quad (\text{VIII.96})$$

Cum potențialul electrodului de referință este cunoscut, din relația (VIII.96) se calculează potențialul electrodului de analizat.

Ex.: determinarea experimentală potențialului standard al electrodului de cadmiu $\text{Cd}^0/\text{Cd}^{2+}$ (Fig. VIII.9), respectiv $\varepsilon_{\text{Cd}^0/\text{Cd}^{2+}}^0 = -0,403 \text{ V}$

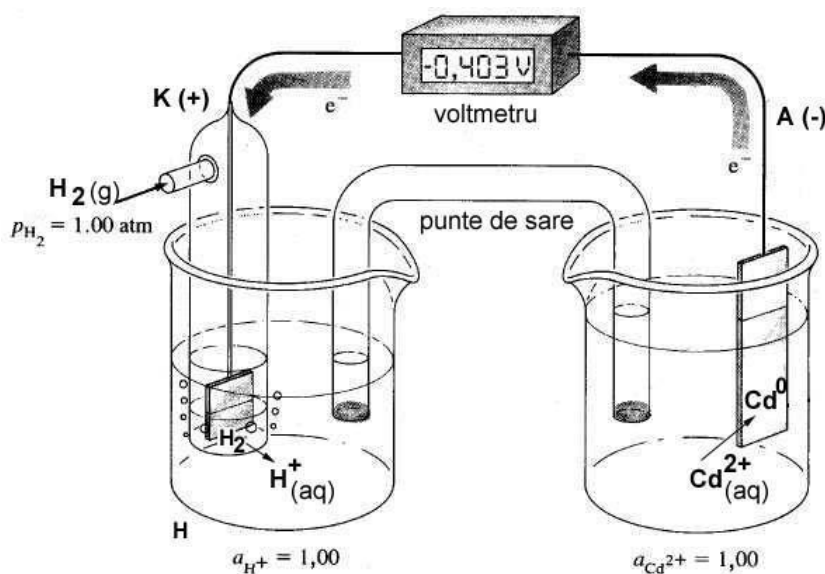
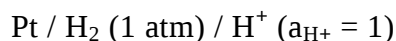


Figura VIII.9. Determinarea potențialului standard de electrod pentru electrodul de cadmiu $\text{Cd}^0 / \text{Cd}^{2+}$

Nernst a ales ca electrod de referință pentru determinarea potențialelor de electrod, **electrodul normal de hidrogen**, al cărui potențial standard de electrod se consideră a fi zero ($\varepsilon_{\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$) la orice temperatură.

Prin urmare, **potențialul de electrod, ε** , al unui electrod oarecare se definește ca fiind forța electromotoare a unei pile galvanice în care unul dintre electrozi este electrodul normal de hidrogen, iar celălalt este electrodul de analizat.

Electrodul normal de hidrogen (Fig.VIII.10) se exprimă prin lanțul electrochimic:



care are la bază reacția de echilibru:

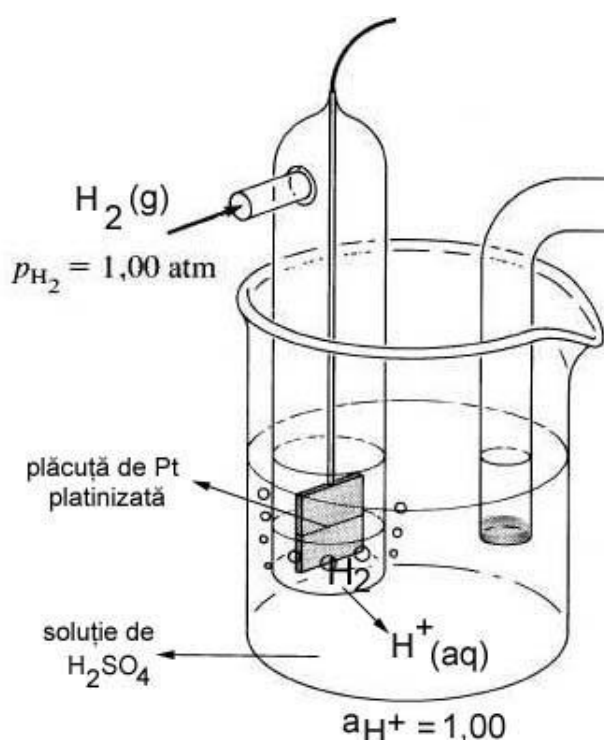
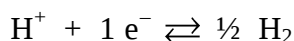


Figura VIII.10. Electrodul normal de hidrogen

Ecuția de tip Nernst ce definește potențialul de electrod al electrodului normal de hidrogen este următoarea:

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = \varepsilon_{\text{H}_2}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(p_{\text{H}_2})^{1/2}} \quad (\text{VIII.97})$$

Convențional $\varepsilon_{\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$, acesta fiind potențialul standard de electrod al electrodului de hidrogen în condițiile în care $a_{\text{H}^+} = 1$ și $p_{\text{H}_2}^0 = 1 \text{ atm}$, la toate temperaturile. Deci și $\varepsilon_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0 \text{ V}$.

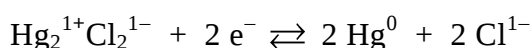
Orice electrod al cărui potențial este reproductibil și invariabil în timp, poate fi calibrat față de electrodul de hidrogen și folosit în locul acestuia ca electrod de referință.

În practică se mai folosesc drept electrozi de referință și electrodul de calomel, electrodul de argint etc.

Ex: electrodul de calomel (Fig. VIII.11):



- reacția globală de echilibru a electrodului este:



- potențialul de electrod față de electrodul de hidrogen are valoarea:

$$\varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = + 0,241 \text{ V}$$

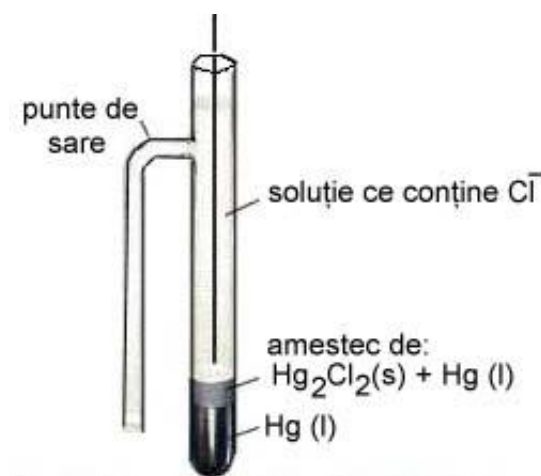


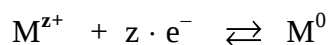
Figura VIII.11. Electrodul de calomel

2.2.2. Seria potențialelor electrochimice

Folosind ca electrod de referință electrodul normal de hidrogen, au fost determinate experimental potențialele de electrod standard (ε^0) ale speciilor chimice cunoscute.

Pentru stabilirea semnului algebric al potențialului de electrod există două convenții:

- **convenția europeană** (*Gibbs – Oswald – Stockholm*), acceptată unanim de electrochimisti, consideră că ecuația de echilibru pentru fiecare din electrozii celulei reversibile trebuie scrisă ca o reacție de reducere:



În acest caz se definește potențialul de electrod ca fiind **potențial de reducere**:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (VIII.98)$$

În aceste condiții, în raport cu electrodul normal de hidrogen, electrozii anteriori acestuia au potențiale negative ($\varepsilon^0 < 0$), iar cei aflați după el au potențiale pozitive ($\varepsilon^0 > 0$), conform polarității observate la instrumentul de măsură (când măsurătorile se fac pe o pilă galvanică în care unul din electrozi este electrodul de hidrogen).

Forța electromotoare a pilei galvanice, conform acestei convenții, este dată de relația:

$$E^0 = \varepsilon^0_{(+)} - \varepsilon^0_{(-)} \quad (VIII.99)$$

- **convenția americană** (*Nernst – Lewis – Latimer*) este inversă convenției europene.

Valorile potențialelor standard (de reducere) ale elementelor chimice, măsurate în raport cu electrodul standard de hidrogen, au fost aranjate în ordine crescătoare în **seria potențialelor** sau **seria tensiunilor electrochimice**, după *A. Volta* (descrișă parțial în Tabelul VIII.15).

Tabelul VIII.15. Potențialele standard (de reducere) ale unor electrozi

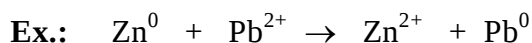
Electrodul		Reacția de electrod	ε^0 (V)	
		- în general: $\text{ox} + z \cdot e^- \rightleftharpoons \text{red}$ - în particular, pentru metale: $\text{M}^{z+} + z \cdot e^- \rightleftharpoons \text{M}^0$		
Li^+ / Li	Crește caracterul oxidant al formei oxidate (M^{z+})	$\text{Li}^{1+} + 1 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Li}^0$	↑ Crește caracterul reducător al formei reduse (M^0)	- 3,045
K^+ / K		$\text{K}^{1+} + 1 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{K}^0$		- 2,925
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$		$\text{Ca}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Ca}^0$		- 2,870
Na^+ / Na		$\text{Na}^{1+} + 1 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Na}^0$		- 2,714
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$		$\text{Mg}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Mg}^0$		- 2,370
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$		$\text{Al}^{3+} + 3 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Al}^0$		- 1,660
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$		$\text{Mn}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^0$		- 1,180
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$		$\text{Zn}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Zn}^0$		- 0,763
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$		$\text{Cr}^{3+} + 3 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^0$		- 0,740
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$		$\text{Fe}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0$		- 0,440
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$		$\text{Cd}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Cd}^0$		- 0,403
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$		$\text{Co}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Co}^0$		- 0,277
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$		$\text{Ni}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Ni}^0$		- 0,230
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$		$\text{Sn}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^0$		- 0,136
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$		$\text{Pb}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^0$		- 0,126
H^+ / H_2	↓	$2 \text{H}^+ + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{H}_2^0$		0,000
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$		$\text{Cu}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$		+ 0,337
$\text{I}_2 / 2 \text{I}^-$		$\text{I}_2^0 + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$		+ 0,535
$\text{Hg}_2^{2+} / 2 \text{Hg}$		$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}^0$		+ 0,792
Ag^+ / Ag		$\text{Ag}^{1+} + 1 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0$		+ 0,799
$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$		$\text{Pt}^{2+} + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Pt}^0$		+ 1,200
$\text{O}_2 / 2 \text{O}^{2-}$		$\text{O}_2^0 + 4 \text{H}^+ + 4 \cdot e^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$		+ 1,229
$\text{Cl}_2 / 2 \text{Cl}^-$		$\text{Cl}_2^0 + 2 \cdot e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$		+ 1,359
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$		$\text{Au}^{3+} + 3 \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Au}^0$		+ 1,470

Reguli generale care derivă din seria potențialelor:

- cu cât potențialul standard al unui element este mai mic și negativ, cu atât elementul va ceda mai ușor electroni (se oxidează mai ușor) trecând sub formă de ioni pozitivi. Aceste elemente sunt agenți reducători sau elemente electropozitive, fiind situate la începutul seriei;
- cu cât potențialul standard al unui element este mai mare și pozitiv, cu atât elementul va capta mai ușor electroni (se reduce mai ușor) trecând sub formă de ioni negativi. Aceste elemente sunt agenți oxidanți sau elemente electronegative, fiind situate la sfârșitul seriei;
- forma redusă a oricărui element poate reduce forma oxidată a altui element aflat după el în serie.

În particular, pentru metale se pot stabili următoarele reguli:

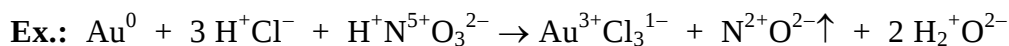
- metalele aflate înaintea hidrogenului în serie se numesc metale active, iar cele aflate după hidrogen se numesc metale inactive (metale nobile);
- cu cât un metal este mai la începutul seriei (deci are ε^0 mic și negativ), cu atât se oxidează mai ușor, iar ionul său se reduce mai greu;
- cu cât un metal este mai la sfârșitul seriei (deci are ε^0 mare și pozitiv), cu atât el se oxidează mai greu, iar ionul său se reduce mai ușor;
- un metal cu potențialul mai mic reduce cationul altui metal aflat după el în serie:



- doar metalele care preced hidrogenul în serie, reduc H^+ din acizi, degajându-se H_2



- metalele situate după hidrogen în serie reacționează cu acizii doar când îi pot reduce, și nu degajă H_2 ci un oxid al acidului:

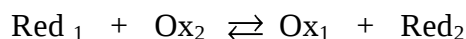


- o pilă galvanică va avea forța electromotoare mai mare cu cât cei doi electrozi constituenți se găsesc mai departe în seria potențialelor.

2.3. Surse electrochimice de energie. Pile galvanice

Celulele galvanice sau pilele galvanice sunt dispozitive care transformă direct energia chimică în energie electrică. Practic o pilă galvanică este o sursă de curent electric.

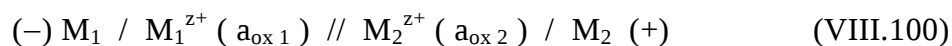
O pilă galvanică este alcătuită din doi electrozi diferiți (două semielemente), anodul A(–) și catodul K(+), unde are loc reacția redox:



respectiv: - la A(–) are loc oxidarea anodică: $\text{Red}_1 - z \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Ox}_1$

- la K(+) are loc reducerea catodică: $\text{Ox}_2 + z \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Red}_2$

Orice pilă galvanică se poate simboliza prin lanțul electrochimic:



Pentru ca pila să funcționeze trebuie realizate cele două circuite ale pilei:

- circuitul exterior, prin cuplarea celor două metale printr-un conductor electronic (fir metalic);
- circuitul interior, prin contactul celor doi electroliți prin intermediul unui perete poros (membrană semipermeabilă) sau o punte de sare (cheie).

Forța electromotoare (f.e.m. sau E) a unei pile galvanice se definește ca fiind diferența dintre potențialul electrodului pozitiv, $\varepsilon_{(+)}$, și potențialul electrodului negativ $\varepsilon_{(-)}$:

$$E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} \quad \text{în condiții oarecare} \quad (\text{VIII.101})$$

și
$$E^0 = \varepsilon_{(+)}^0 - \varepsilon_{(-)}^0 \quad \text{în condiții standard} \quad (\text{VIII.102})$$

Ținând cont de expresiile potențialelor de electrod, se poate stabili relația de calcul a forței electromotoare a unei pile galvanice:

$$\begin{aligned} E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} &= \left[\varepsilon_{(+)}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}2}}{a_{\text{red}2}} \right] + \left[\varepsilon_{(-)}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}1}}{a_{\text{red}1}} \right] = \\ &= (\varepsilon_{(+)}^0 - \varepsilon_{(-)}^0) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}2} \cdot a_{\text{red}1}}{a_{\text{ox}1} \cdot a_{\text{red}2}} \end{aligned} \quad (\text{VIII.103})$$

sau
$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}2} \cdot a_{\text{red}1}}{a_{\text{ox}1} \cdot a_{\text{red}2}} \quad (\text{VIII.104})$$

În cazul când electrozii sunt metalici, deoarece activitățile metalelor pure sunt unitare, adică $a_{\text{red}1} = a_{\text{red}2} = 1$, atunci relația (VIII.104) devine:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}2}}{a_{\text{ox}1}} \quad (\text{VIII.105})$$

unde: $a_{\text{ox}2}, a_{\text{ox}1}$ = activitățile ionilor metalici din soluție;

E^0 = forța electromotoare standard.

Forța electromotoare a unei pile are o valoare pozitivă ($E > 0$) atunci când $a_{\text{ox}2} < a_{\text{ox}1}$, iar procesul decurge spontan în sensul descris anterior, respectiv în sensul egalizării concentrațiilor. Dacă $a_{\text{ox}2} > a_{\text{ox}1}$ polaritatea pilei se inversează.

Forța electromotoare a pilei variază cu raportul activităților ionilor ($a_{\text{ox}}/a_{\text{ox}1}$), scăzând continuu spre zero; când $a_{\text{ox}2} = a_{\text{ox}1}$ atunci $E = 0$.

2.3.1. Tipuri de pile galvanice

Pilele galvanice (pile electrice sau celule voltaice) se pot clasifica în: pile primare, secundare, de combustie și pile hibride.

a) Pile galvanice primare:

În pilele primare energia electrică se produce pe seama unei reacții redox ireversibile.

Reactanții din pilă se consumă în reacțiile de la electrozi fără a mai putea fi regenerați printr-un proces de electroliză; deci aceste pile sunt ireversibile și au funcționalitate limitată.

Din această categorie fac parte pila Daniell – Jacobi, pilele “uscate” de tip Leclanché, pilele alcaline etc.

- Pila Daniell – Jacobi (Fig. VIII.12) este alcătuită dintr-un electrod de zinc (o plăcuță de Zn imersată într-o soluție diluată de ZnSO_4) și un electrod de cupru (o plăcuță de Cu imersată într-o soluție concentrată de CuSO_4).

Această pilă se poate simboliza prin următorul lanț electrochimic:

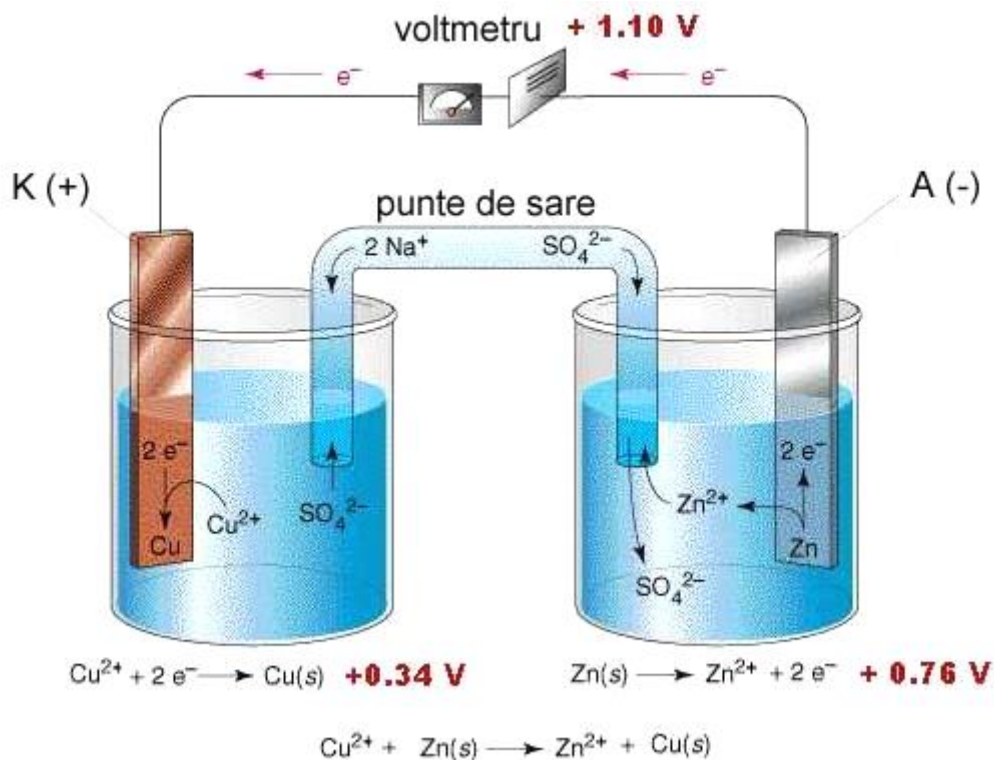
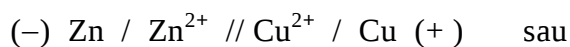
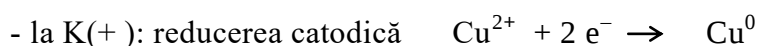
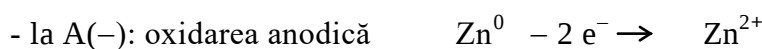
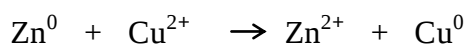


Figura VIII.12. Pila Daniell – Jacobi

La cei doi electrozi din pilă au loc următoarele procese chimice:



iar reacția globală, producătoare de electricitate este:



Forța electromotoare a pilei are valoarea:

$$E = \varepsilon_{(+)}^0 - \varepsilon_{(-)}^0 = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = (+0,34) - (-0,763) = +1,103 \text{ V}$$

Când concentrația în ioni Zn^{2+} crește prea mult, atunci reacția de la anod are loc și invers, iar forța electromotoare a pilei scade.

- Pile “uscate” (sau baterii). Din această categorie fac parte elementele galvanice uscate care folosesc electrolit imobilizat. Numele derivă din faptul că electrolitul se găsește fie sub

formă de gel, fie absorbit într-un anumit material, astfel că pila poate fi utilizată în orice poziție. Prima pilă a fost realizată de *Leclanché* (1868) și îmbunătățită de *Gassner* (1888), fiind și astăzi una dintre pilele cu mare utilizare practică.

Pila uscată Leclanché (Fig. VIII.13) se simbolizează prin lanțul electrochimic:

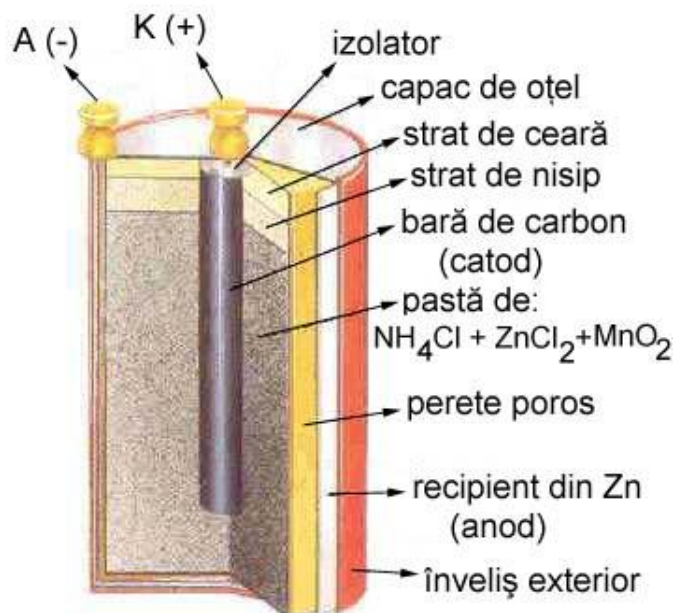
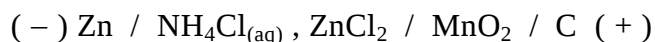
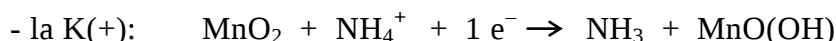
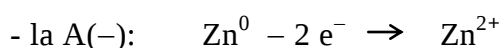


Figura VIII.13. Secțiune dintr-o pilă Leclanché

Reacțiile din pilă sunt complexe și neelucidate complet, fiind posibile următoarele procese:



Amoniacul format complexează ionii Zn^{2+} rezultând ionul complex $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; prin urmare, se micșorează concentrația în Zn^{2+} , menținându-se constant potențialul electrodului de Zn. De asemenea, se previne acumularea amoniacului pe catod (proces numit polarizare), ceea ce ar conduce la oprirea funcționării pilei.

Pilele uscate de tip Leclanché (bateriile) pot dezvolta forțe electromotoare de $1,5 \div 1,65 \text{ V}$. Ele se construiesc sub formă cilindrică, plată sau paralelipipedică și sunt surse independente de energie pentru multe dispozitive ce funcționează pe bază de curent electric (lanterne, radiouri, aparate foto etc.).

Un alt tip de pile uscate îl reprezintă pilele alcaline (baterii alcaline), care sunt variante de mare putere ale pilei Leclanché. Ele se utilizează ca surse electrochimice puternice și miniaturizate pentru punerea în funcțiune a calculatoarelor, ceasurilor

electronice, dispozitivelor auditive, casetofoanelor și a multor altor aparate electronice. Aceste pile se fabrică sub formă de pastilă sau cilindrică.

Ex. 1: pila alcalină $(-)\text{Zn} / \text{KOH}_{(\text{aq})} / \text{MnO}_2 (+)$, redată în Fig. VIII.14, care dezvoltă o f.e.m. = 1,1 – 1,2 V.

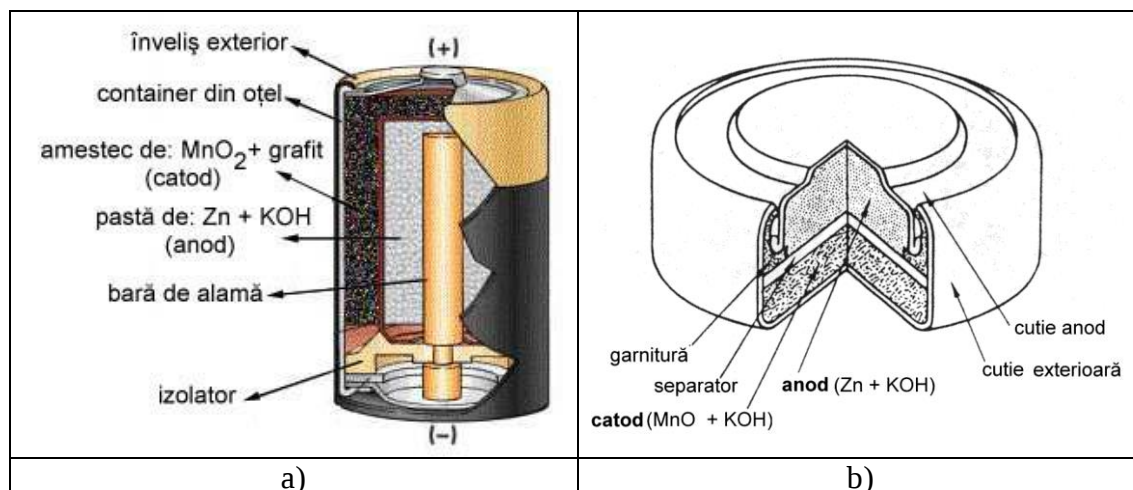


Figura VIII.14. Secțiuni prin pila alcalină

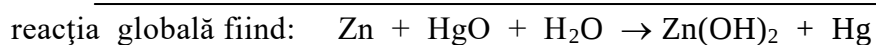
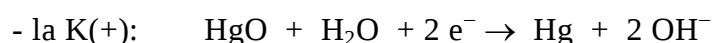
$(-)\text{Zn} / \text{KOH}_{(\text{aq})} / \text{MnO}_2 (+)$

de formă: a) tubulară; b) pastilă

Ex. 2: pila alcalină $(-)\text{Zn} / \text{KOH}_{(\text{aq})} / \text{HgO} + \text{C} (+)$

care dezvoltă o f.e.m. = 1,1 – 1,3 V.

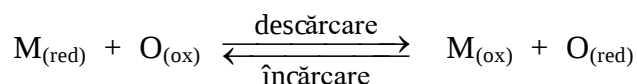
În această pilă se desfășoară următoarele procese de electrod:



b) Pile galvanice secundare (acumulatori):

Pilele secundare sunt pile reversibile, regenerabile, în care substanțele care se consumă la producerea curentului electric pot fi regenerate prin trecerea unui curent electric continuu în sens invers (de fapt, o electroliză), când are loc procesul de reîncărcare.

Depozitarea și interconversia energiei chimice și electrice în acumulatori se realizează prin intermediul unei reacții chimice a cărei direcție este determinată de direcția curentului:



unde materialele M (metale) se oxidează, iar O (oxizi, acizi sau hidroxizi) se reduc. Procesul de încărcare sau de regenerare al acumulatorului se realizează cu ajutorul unei surse de curent, când pila devine celulă de electroliză.

Principalele caracteristici tehnice ale unui acumulator sunt:

- tensiunea dezvoltată, care variază cu concentrația electrolitului și temperatura;
- randamentul de curent, care reprezintă raportul dintre cantitatea de electricitate furnizată la descărcare (Q_d) și cea primită la încărcare (Q_i):

$$\eta_c = \frac{Q_d}{Q_i} \cdot 100 \quad (\text{VIII.106})$$

Acumulatorii sunt surse independente de energie electrică de putere, folosiți în special la automobile (pentru pornirea lor), dar și în alte domenii tehnice și sociale (unde nu există posibilitatea cuplării la rețeaua electrică).

După compoziția chimică a electrolitului, acumulatorii se clasifică în: acumulatori acizi (sau acumulatori acizi cu plumb) și acumulatori alcalini.

Acumulatorii acizi folosesc de obicei ca electrolit acidul sulfuric sub formă de soluție de densitate $1,20 \div 1,28 \text{ g/cm}^3$, iar ca masă activă plumbul și dioxidul de plumb.

Ex.: acumulatorul cu plumb (*Planté*, 1859) descris în Fig. VIII.15.

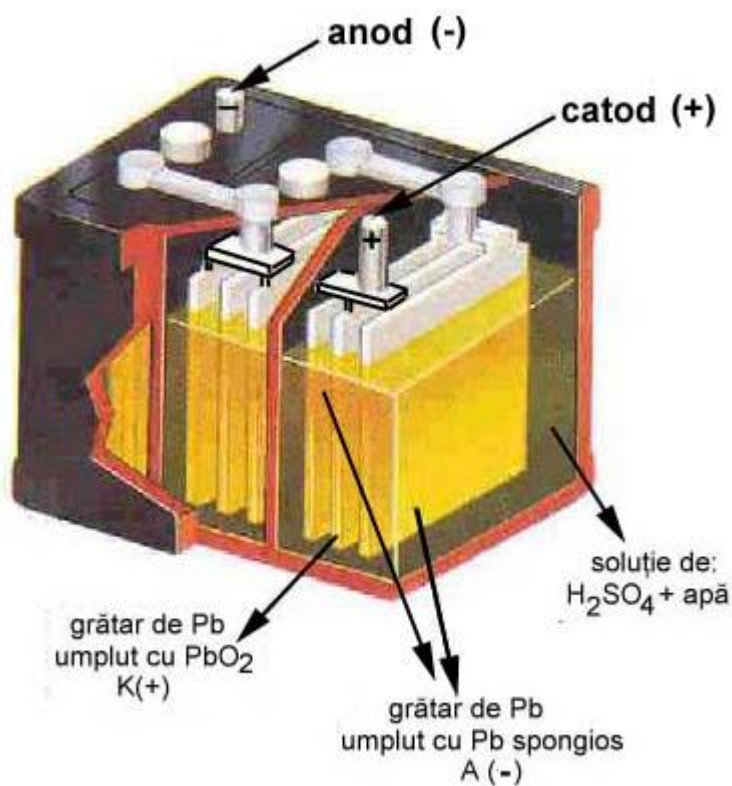
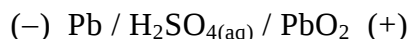
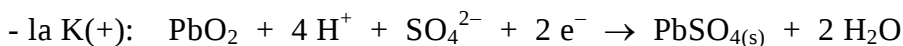
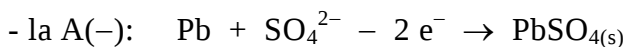


Figura VIII.15. Acumulatorul acid cu plumb

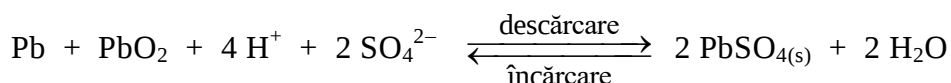
Acumulatorul cu plumb se poate simboliza prin lanțul electrochimic:



Reacțiile care au loc la electrozi când acumulatorul funcționează ca o pilă (deci se descarcă) sunt:



Aceste procese sunt reversibile, fapt ce permite reîncărcarea (regenerarea) acumulatorului prin electroliză. Prin urmare, procesul global care are loc într-un acumulator cu plumb este:



În timpul descărcării acumulatorului se formează sulfat de plumb amorf (PbSO_4) pe ambii electrozi, iar electrolitul se diluează (scade densitatea sub $1,20 \text{ g/cm}^3$). În anumite condiții, în loc de PbSO_4 amorf se poate forma PbSO_4 cristalin; acumulatorul se “sulfatează” și nu mai poate fi reîncărcat.

În timpul reîncărcării, PbSO_4 amorf se transformă în Pb și PbO_2 , iar electrolitul se concentrează (crește densitatea la $1,25 \div 1,28 \text{ g/cm}^3$).

Forța electromotoare sau tensiunea unui singur acumulator cu plumb este:

$$E^0 = \varepsilon^0_{\text{PbO}_2} - \varepsilon^0_{\text{Pb}} = (+ 1,69) - (- 0,36) = 2,05 \text{ V}$$

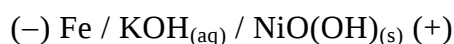
Practic, tensiunea pilei este de $2,00 \div 2,14 \text{ V}$. Când tensiunea scade la $1,8 \text{ V}$ acumulatorul trebuie reîncărcat, altfel se degradează. Încărcarea se face până când tensiunea atinge $2,2 \text{ V}$. Peste această valoare începe electroliza apei.

Bateriile automobilelor au 12 V , deci conțin 6 pile cu plumb.

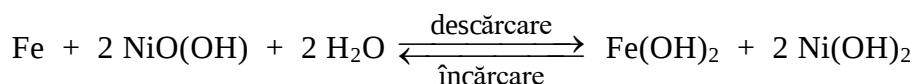
Randamentul de curent al acestor acumuloare este ridicat ($94 - 98 \%$).

Acumulatorii alcalini folosesc drept electrolit soluții de KOH (de concentrație $4 \div 12 \text{ n}$) la care se adaugă fie LiOH , fie ZnO , după tipul de electrozi constituenți.

Ex. 1: acumulatorul $\text{Fe} - \text{Ni}$ (*Edison*, 1902):

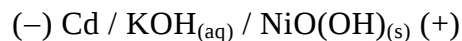


Este alcătuit din plăci de oțel pe care s-a aplicat pulbere de fier (polul negativ) și plăci de oțel cu dioxid de nichel hidratat (polul pozitiv). Electrolitul este o soluție de 21% KOH și 5% LiOH . Reacția globală de descărcare / încărcare din acest acumulator este:



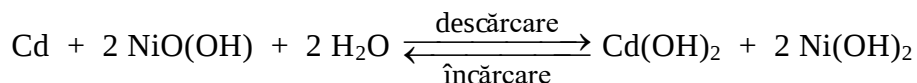
Tensiunea (f.e.m.) la bornele acumulatorului Edison este de 1,35 – 1,65 V, are un randament de curent de ~ 80 %, suportă un număr mare de reîncărcări, dar este scump.

Ex. 2: acumulatorul Ni – Cd (*Jungner*, 1940) (Fig. VIII.16):



Este asemănător cu acumulatorul Ni – Fe, doar că în loc de fier se folosește cadmiu.

Reacția globală din pilă este:



Tensiunea (f.e.m.) la borne este de ~ 1,3 V. Este rezistent la multe reîncărcări.

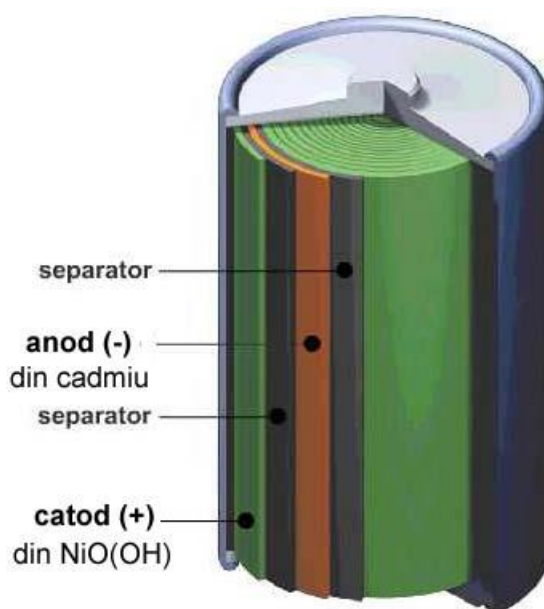


Figura VIII.16. Acumulatorul Ni – Cd

Aceste pile sunt cele mai răspândite acumulate alcaline; se construiesc sub formă plată (nasture) și se utilizează la calculatoare, aparate electrice care nu se pot cupla la rețea etc.

c) Pile de combustie:

Pilele de combustie sunt pilele în care reactanții (gaze) sunt permanent transportați la electrozi unde se consumă, iar produșii de reacție sunt eliminați simultan.

Aceste pile sunt alcătuite din electrozi poroși bifazici cu mare activitate catalitică (conțin Pt, Pd etc.) unde au loc reacțiile de electrod:

- la anod are loc oxidarea unui gaz combustibil (de ex.: H_2 , $CH_3 - OH$, hidrocarburi, CO etc.);
- la catod are loc reducerea unui gaz depolarizant (de ex.: O_2 , aer).

Cea mai cunoscută pilă de combustie este pila hidrogen ÷ oxigen (Fig. VIII.17) simbolizată prin lanțul electrochimic:

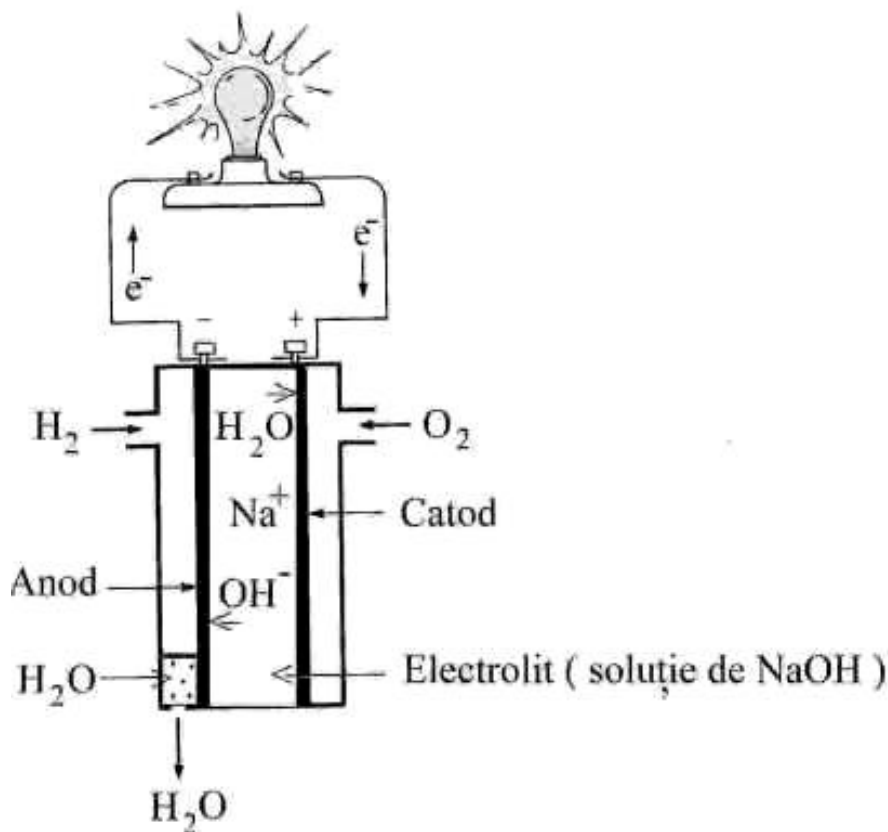
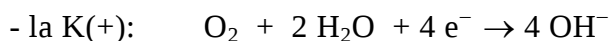
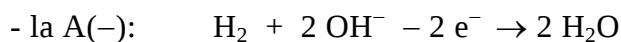


Figura VIII.17. Pila de combustie $H_2 \div O_2$

În pilă au loc următoarele procese de electrod:



Această pilă este utilizată în industria aerospațială, pentru alimentarea cu electricitate și cu apă a unor sateliți sau nave cosmice (Gemini, Apollo). Teoretic o astfel de pilă ar trebui să dezvolte o tensiune de 1,22 V dar practic ea este de $\sim 0,8$ V (la $25^\circ C$) din cauza supratensiunilor la electrozi. Grosimea pilei nu depășește 0,5 mm; practic se assemblează zeci de astfel de pile sub forma unei baterii, care poate să aibă o putere medie de 900 W, iar maxim de 2 kW, furnizând $\sim 0,56$ litri de apă / kWh de energie electrică.

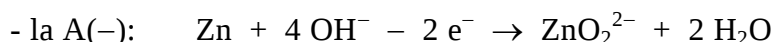
d) Pile hibride:

Pilele hibride sunt confecționate dintr-un electrod de pilă primară (anod metalic) și un electrod de pilă de combustie (catod de O₂ sau aer). Aceste pile se pot realiza fie ca pile primare, fie ca pile secundare.

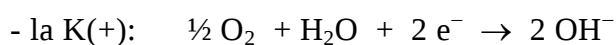
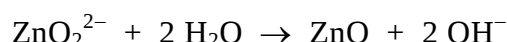
Ex. 1: pila hibridă primară: (-) Zn / NaOH_(aq) / C , O₂ (aer) (+)

unde C este cărbune activ pe care s-a depus un catalizator pe bază de platină.

Reacțiile de electrod din pilă se pot scrie astfel:



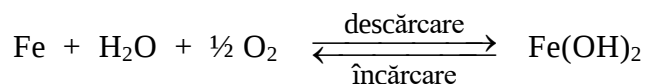
ca reacție secundară, zincatul trece în oxid de zinc:



Tensiunea acestei pile este de 1,4 V. Ea se fabrică în formă cilindrică sau miniaturizată, fiind destinată consumatorilor din rețeaua de telecomunicații, în semnalizările marine (faruri) și feroviare etc.

Ex. 2: pila hibridă secundară: (-) Fe / KOH_(aq) / O₂ , M (+)

unde: M = catalizatorul din electrodul de oxigen. Reacția globală din pilă este reversibilă:



Această pilă se utilizează în special în tracțiunea electrică.

În afară de sistemul metal / aer (O₂), s-au construit și alte pile secundare hibride, de tipul metal / H₂ sau metal / halogen.

2.4. ELECTROLIZA

Electroliza este procesul de descompunere a unei substanțe (de obicei, ionică) cu ajutorul curentului electric.

Practic, electroliza reprezintă un proces fizico - chimic complex, care poate fi descris după cum urmează.

În soluțiile sau topiturile de electroliți, ionii electroliților au mișcări dezordonate. Dacă în electrolit se introduc doi electrozi conectați la o sursă de curent continuu, atunci electrozii exercită fiecare forțe de atracție electrostatică asupra ionilor de semn contrar. În felul acesta, mișcările dezordonate ale ionilor se transformă într-o mișcare ordonată, numită *migrarea ionilor* în câmp electric. Ionii pozitivi (cationii) se deplasează spre electrodul negativ numit

catod, K(-), iar ionii negativi (anionii) se deplasează spre electrodul pozitiv numit anod, A(+) (Fig. VIII.18).

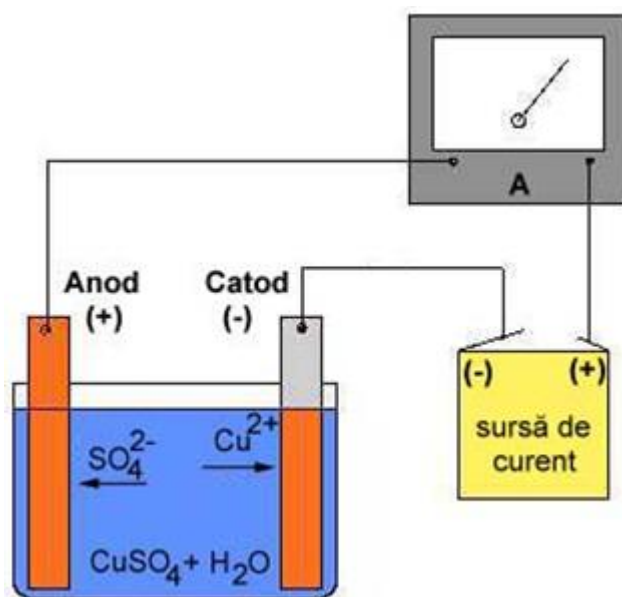


Figura VIII.18. Celulă electrolitică

Fiecare specie de ioni transportă o cantitate de electricitate proporțională cu numărul de transport specific speciei ionice (vezi cap. VIII.1.2.2.).

Ajunși la electrozi, ionii suportă reacții electrochimice pe suprafața de separare solid / lichid, reacții care se pot clasifica astfel:

- a) reacții primare de electrod: ele sunt procese redox (oxidare anodică și reducere catodică) care constituie tocmai baza procesului de electroliză. În urma acestor reacții se formează o serie de particule (atomi sau radicali liberi foarte reactivi).

Aprecierea ușurinței cu care se descarcă ionii la electrozi se face pe baza potențialului de reducere standard al fiecărui ion (conform seriei Volta). Dacă o soluție de electrolit, supusă electrolizei, conține mai multe specii ionice, atunci:

- la catod se descarcă mai întâi cationii cu potențialul de reducere mai mare:

Ex.: Cu^{2+} ($\epsilon^0 = + 0,34 \text{ V}$) se descarcă înaintea Zn^{2+} ($\epsilon^0 = - 0,763 \text{ V}$)

- la anod se descarcă mai întâi anionii cu potențialul de reducere mai mic:

Ex.: I^- ($\epsilon^0 = + 0,53 \text{ V}$) se descarcă înaintea Cl^- ($\epsilon^0 = + 1,36 \text{ V}$)

- b) reacții secundare de electrod: sunt procese în care particulele formate la electrozi în urma reacțiilor primare reacționează între ele (formând molecule stabile), cu solventul sau chiar cu electrodul. Rezultă substanțe noi, solide (care se depun pe unul din electrozi) sau gazoase (care se degajă în zona unui electrod).

Transformările chimice care au loc în timpul unei electrolize sunt dependente, în principal, de natura electrolitului, a electrozilor și a solventului.

Din punct de vedere termodinamic, reacțiile care au loc în celulele de electroliză se caracterizează printr-un potențial termodinamic pozitiv ($\Delta G > 0$), deci nu se pot desfășura spontan în absența curentului electric exterior. Aceasta, spre deosebire de procesele care au loc în pilele galvanice sau în timpul coroziunii electrochimice a metalelor, pentru care desfășurarea este spontană ($\Delta G < 0$).

Procesele de electroliză se realizează în dispozitive speciale numite electrolizoare, celule de electroliză sau reactoare electrochimice (Fig. VIII.18).

2.4.1. Polarizarea și supratensiunea la electrozi

În paragrafele precedente s-a arătat că atunci când se introduce un electrod într-o soluție de electrolit, la interfața solid / lichid apare o diferență de potențial numită **potențial de echilibru** (în cazul electrozilor reversibili, unde au loc reacții reversibile) sau **potențial de repaus** (în cazul electrozilor ireversibili, unde au loc reacții ireversibile). În ambele cazuri, la electrozi nu trece nici un macrocurent la interfață.

Pentru declanșarea unui proces de electrod net, este necesar să se treacă un curent de electroliză prin interfața electrod / electrolit:

- în celulele galvanice curentul se obține prin conectarea polilor celulei cu un conductor metalic, iar
- în celulele de electroliză curentul de electroliză este aplicat de la o sursă de curent (redresor, acumulator) externă.

Conducerea curentului electric prin electroliți se deosebește fundamental de cea prin metale:

- în metale, o diferență de potențial aplicată, E , oricât de slabă, provoacă trecerea unui curent a cărui intensitate, I , este direct proporțională cu E și invers proporțională cu rezistența, R , a conductorului metalic, conform legii lui Ohm:

$$E = I \cdot R \quad (\text{VIII.107})$$

- în electroliți, când diferența de potențial aplicată este mică, nu trece curent sau trece un curent foarte slab (numit curent rezidual). Când E atinge sau depășește o anumită valoare numită **potențial de descompunere**, E_d , curentul trece prin electrolit, iar legea lui Ohm devine:

$$E = I \cdot R + E_d \quad (\text{VIII.108})$$

Electroliza unei soluții oarecare de electrolit nu are loc într-o măsură apreciabilă decât atunci când tensiunea aplicată celulei depășește o anumită valoare minimă, numită

tensiune (potențial) de descompunere electrolitică. Abia în aceste condiții apar fenomene vizibile și continue de electroliză.

Curentul care circulă printr-o celulă de electroliză, servind doar proceselor de transfer de sarcină de la cei doi electrozi, se supune legilor electrolizei ale lui Faraday și se numește **curent faradaic**. Componenta de curent care se cheltuiește pentru alte procese se numește **curent nefaradaic** (de ex., curentul de încărcare al stratului dublu electric de la interfața solid / lichid).

După cum s-a menționat anterior, sistemele electrochimice se pot găsi în două regimuri, și anume, de echilibru și dinamic.

Regimul de echilibru sau **reversibil** satisface condițiile reversibilității termodinamice și dacă modificările de potențial impuse nu sunt mari, sistemul poate reveni la starea inițială după restabilirea potențialului la valoarea inițială. Potențialul electrodului aflat în regim de echilibru se poate calcula cu ajutorul ecuației lui Nernst, dedusă prin aplicarea principiilor echilibrului termodinamic.

Prin deplasarea apreciabilă a potențialului de electrod de la valoarea de echilibru, regimul de lucru devine **dinamic**, transformările cantitative de la electrozi se pot exprima prin valori nete diferite de zero (nu ca în regimul de echilibru), iar procesele dobândesc caracter **ireversibil**.

Abaterea de la valoarea de echilibru pe care o reclamă regimul dinamic se măsoară prin așa-numita **supratensiune, η** , care constituie o măsură a ireversibilității proceselor de electrod, indiferent că este vorba de electroliză sau de un proces electromotric activ.

Pentru a exprima deplasarea potențialului de la valoarea de echilibru, se utilizează termenul de **polarizare electrolitică** (a nu se confunda cu polarizarea dielectrică). Electrodul celulei de electroliză sau al pilei galvanice este polarizat, iar celula se polarizează.

Prin **polarizare** se înțelege *totalitatea fenomenelor care fac ca, la trecerea curentului, f.e.m. a unui element galvanic sau potențialul unui electrod să difere de valoarea pe care o are la o intensitate de curent neglijabilă.*

Polarizarea electrochimică reflectă starea unei pile galvanice sau a unei celule de electroliză în care există o tensiune imprimată, contraelectromotoare (adică de sens contrar curentului), ca urmare a acumulării pe electrozi a unor produși de electroliză, respectiv a variației concentrației ionilor în apropierea electrozilor. Tensiunea de polarizare electrochimică este egală numeric cu potențialul (tensiunea) de descompunere a electrolitului. Ea cuprinde toate tensiunile imprimate care împiedică trecerea curentului, inclusiv tensiunea de difuziune.

Pentru a împiedica fenomenul de polarizare, se adaugă în electrolit anumite substanțe numite depolarizanți. Ei înlătură sau micșorează polarizarea prin combinarea lor cu produșii de descompunere electrochimică ce apar la electrozi și care ar produce polarizarea sistemului.

Supratensiunea, ca efect al polarizării electrochimice, constă în apariția unei diferențe între tensiunea reală de descărcare și tensiunea de echilibru (teoretică) corespunzătoare sistemului electrochimic. Existența unei supratensiuni la suprafața unui electrod determină ca procesul chimic de la acel electrod să consume mai multă energie decât cea calculată termodinamic.

Deviația potențialului de electrod de la valoarea de echilibru sau de repaus la trecerea curentului de electroliză poate avea mai multe cauze. După natura acestor cauze se disting următoarele tipuri de supratensiuni și polarizări:

a) supratensiunea (polarizare) de concentrație sau reversibilă, care se datorează variației concentrației speciilor electroactive din stratul dublu electric față de concentrația din soluție. Acest tip de supratensiune (polarizare) include supratensiunea (polarizarea) de difuzie și supratensiunea (polarizarea) de transfer de sarcină sau de activare.

– supratensiunea de difuzie este o consecință a descreșterii concentrației reactanților la stratul dublu electric, sau a acumulării produșilor de reacție datorită difuziei lente a speciilor electroactive spre sau de la stratul dublu electric. Acest tip de supratensiune este des întâlnită în procesele de electrod și deci, este una din cele mai importante probleme ale cineticii de electrod.

– supratensiunea de transfer de sarcină sau de activare se datorează procesului lent al transferului sarcinii electronice de la electrod la specia electroactivă din soluție, sau procesului lent de transfer al sarcinii în direcția opusă. Acest tip de supratensiune este cel mai important în cinetica de electrod, deoarece depinde direct de potențial.

b) supratensiunea de reacție apare atunci când stadiul transferului de sarcină este precedat sau succedat de reacții chimice lente, care modifică concentrația speciilor electroactive (reactanți sau produși de reacție).

c) supratensiunea de cristalizare apare atunci când substanța produsă în urma reacției de transfer de sarcină este încorporată lent în rețeaua cristalină a electrodului.

d) supratensiunea de rezistență se datorează apariției unei rezistențe electrice la suprafața electrodului. Această rezistență este rezultatul formării unui film de oxid sau de sare care acoperă în întregime suprafața electrodului.

Din cele prezentate mai sus rezultă că procesele chimice lente de la electrozi, care determină supratensiuni, sunt procese controlate cinetic.

Mărimea supratensiunii depinde de materialul electrozilor și de starea suprafeței lor, de proprietățile fizice ale elementului separat la electroliză, de densitatea curentului de polarizare (cu a cărei mărire supratensiunea crește), de temperatură (cu ridicarea căreia supratensiunea crește), de compoziția soluției de electrolit. Supratensiunea se determină pe cale experimentală.

Supratensiunea se întâlnește la separarea electrolitică a multor ioni metalici. Importanța cea mai mare o prezintă supratensiunea gazelor, în special a hidrogenului și a oxigenului.

Supratensiunea hidrogenului prezintă importanță prin faptul că procesele electrochimice industriale în soluții apoase se produc aproape întotdeauna cu descărcare de hidrogen, a cărei prezență influențează calitatea depunerilor metalice, randamentele de curent sau producerea altor reacții secundare.

Dacă la separarea metalelor pe electrozi, mărimea supratensiunii este de ordinul sutimilor de volți și practic nu influențează procesul de electroliză, la hidrogen și oxigen supratensiunea atinge valori mari (Tabelul VIII.16).

Tabelul VIII.16. Supratensiuni ale hidrogenului și oxigenului pe diferiți electrozi (la 25 °C)

Supratensiuni de hidrogen η_H		Supratensiuni de oxigen η_O	
Catod de:	Volți	Anod de:	Volți
Pt (platinată)	0,00	Pt (platinată)	0,24
Pt (lucioasă)	0,08	Pt (lucioasă)	0,44
Au	0,02	—	—
Ag	0,15	Ag	0,40
Ni (spongios)	0,05	Ni (spongios)	0,05
Ni (lucios)	0,21	Ni (lucios)	0,12
Fe	0,17	Fe	0,24
Pb	0,64	Pb	0,30
Hg	0,78	—	—

Mărimea supratensiunii oferă posibilitatea orientării în alegerea electrozilor în practica electrolizei. Astfel, supratensiunea înaltă a hidrogenului pe electrozii de mercur și plumb permite utilizarea acestor metale în calitate de electrozi la separarea altor metale care sunt plasate în stânga hidrogenului în seria activităților Volta.

Ex.: la electroliza soluției acidulate de FeSO_4 la catod se poate separa hidrogen dacă electrodul este din platină (fără supratensiune), sau se poate depune fier metalic dacă electrodul este din mercur (are supratensiune).

Supratensiunea are o foarte mare importanță practică:

- metalele cu potențial de descărcare mai negativ decât al hidrogenului (de ex.: Pb, Sn, Cd, Zn etc.) se pot depune chiar și din medii puternic acide deoarece degajarea hidrogenului pe aceste metale cere o supratensiune;
- procedeul cu catod de mercur pentru obținerea hidroxidului de sodiu (NaOH) se bazează pe supratensiunea foarte înaltă cu care se descarcă hidrogenul pe mercur. Aceasta permite ionului Na^+ să se descarce direct pe mercur, cu formarea amalgamului de sodiu, deși potențialul de descărcare al sodiului este foarte negativ;
- acumulatorii cu plumb nu ar putea fi reîncărcate la 2 V dacă hidrogenul nu s-ar descărca cu supratensiune mare pe plumb, deoarece pe electrod s-ar degaja hidrogen la o tensiune mult mai joasă, iar sulfatul de plumb în timpul descărcării nu s-ar putea reduce;
- supratensiunea are un rol important și asupra depunerii catodice a metalelor. Depuneri de calitate superioară, compacte, cu cristale fine și lucioase, se obțin totdeauna în condițiile unei electrolize cu polarizație catodică mare.

2.4.2. Relații cantitative ale electrolizei

a) Legile electrolizei:

Legătura dintre cantitatea de produs de electroliză (substanța obținută) și mărimea curentului electric care traversează celula de electroliză este exprimată prin **legile electrolizei** stabilite de *Faraday* (1833).

- **prima lege:** *Cantitatea de substanță care se formează la un electrod este proporțională cu cantitatea de electricitate care trece prin soluție, deci cu intensitatea curentului și timpul cât trece curentul prin electrolit:*

$$m = K \cdot I \cdot t = K \cdot Q \quad (\text{VIII.109})$$

unde: m = cantitatea de substanță formată la electrod (în g);

I = intensitatea curentului (în A);

t = timpul de electroliză (în s);

$Q = I \cdot t$ = cantitatea de electricitate (în C);

K = constantă numită **echivalentul electrochimic** al substanței depuse la electrod (în g / C):

$$K = \frac{m}{Q} \quad (\text{VIII.110})$$

Echivalentul electrochimic al unei substanțe reprezintă cantitatea de substanță formată la un electrod la trecerea prin sistem a unei cantități de electricitate de 1 C.

- **a doua lege:** *La trecerea aceleiași cantități de electricitate prin diverși electroliți, cantitățile de substanțe care se separă la electrozi sunt proporționale cu echivalenții lor chimici.*

Experimental s-a dovedit că pentru a transporta și a depune la electrozi un echivalent-gram (E_g) din orice ion este necesară întotdeauna o cantitate de electricitate de 96 500 C (mai exact 96 491 C), numită **numărul lui Faraday** și notată cu **F**.

Cum 1 F (sau 96 500 C) separă la electrozi un 1 E_g de substanță, atunci un singur Coulomb va separa K grame substanță:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ F} = 96\,500 \text{ C} \dots\dots\dots 1E_g = \frac{A}{Z} \text{ g substanță} \\ 1 \text{ C} \dots\dots\dots K \text{ g substanță} \\ \hline K = \frac{E_g}{F} = \frac{A}{Z \cdot F} \quad \quad \quad (\text{VIII.111}) \end{array}$$

unde: A = masă atomică a elementului separat la electrod;

Z = valența elementului.

Reunind relațiile (VIII.109) și (VIII.111), se obține o formulare generală a legilor lui Faraday:

$$m = K \cdot I \cdot t = \frac{E_g}{F} \cdot I \cdot t = \frac{A}{Z \cdot F} \cdot I \cdot t \quad \quad \quad (\text{VIII.112})$$

Din relația (VIII.112) se poate calcula unul din termeni, cunoscându-i pe ceilalți.

b) Randamente electrochimice:

Dacă un proces de electroliză ar avea loc în condiții teoretice ideale, fără intervenția reacțiilor secundare, atunci rezultatul real al procesului s-ar confunda cu rezultatul teoretic, exprimat prin legile lui Faraday.

Însă, în cele mai multe cazuri, datorită nenumăraților factori auxiliari (precum reacțiile secundare, supratensiunile și polarizările, pierderile mecanice, pierderile prin scurtcircuite sau rezistențe) rezultatul real al electrolizei este mai mic decât rezultatul teoretic.

Pentru a caracteriza fracțiunea utilă consumată efectiv în procesul principal de electroliză, s-a introdus noțiunea de **randament al procesului electrochimic** care se poate exprima sub formă de: randament de curent și randament de energie.

Randamentul de curent, η_C , se poate defini fie în funcție de cantitatea de curent consumată, fie în funcție de cantitatea de produs obținută:

- în primul caz, randamentul de curent reprezintă raportul dintre cantitatea de curent teoretic necesară, Q_t (dedusă din legea lui Faraday) și cantitatea de curent practic utilizată, Q_p , pentru obținerea aceleiași cantități de substanță la electrod:

$$\eta_C = \frac{Q_t}{Q_p} \cdot 100 \quad (\text{VIII.113})$$

- în al doilea caz, randamentul de curent reprezintă raportul dintre cantitatea de produs obținută practic, m_p , și cantitatea teoretică, m_t (calculată cu ajutorul legii lui Faraday) pentru aceeași cantitate de curent folosită:

$$\eta_C = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 \quad (\text{VIII.114})$$

Randamentul de energie, η_e , reprezintă raportul dintre cantitatea de energie electrică (lucru electric) necesară teoretic, W_t , pentru descompunerea electrolitului și consumul practic de energie electrică la electroliză, W_p :

$$\eta_e = \frac{W_t}{W_p} \cdot 100 \quad (\text{VIII.115})$$

unde: $W_t = E_t \cdot Q_t$

E_t = tensiunea teoretică la bornele celulei de electroliză;

$W_p = E_p \cdot Q_p$

E_p = tensiunea aplicată practic la bornele celulei de electroliză.

Economia unui proces electrochimic industrial este determinată de randamentul de energie mai mult decât de randamentul de curent; de multe ori randamentul de energie este inferior randamentului de curent, datorită unei tensiuni de electroliză prea ridicate.

2.4.3. Aplicații ale electrolizei

În prezent, procesele de electroliză au căpătat variate întrebuințări industriale, precum:

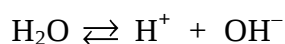
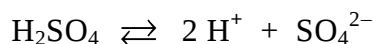
- prepararea H_2 și O_2 prin electroliza apei;
- prepararea Cl_2 și NaOH (sodă caustică) prin electroliza NaCl;
- obținerea de metale pure (electrometalurgie);
- obținerea de substanțe organice și anorganice (electrosinteză);
- protecția anticorozivă a metalelor (galvanotehnică);
- regenerarea (reîncărcarea) acumulatorilor etc.

a) Electroliza apei (cu electrozi de platină sau cărbune):

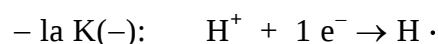
Deoarece apa pură nu conduce curentul electric, electroliza ei se face în prezența unui electrolit (de ex.: H_2SO_4 , NaOH).

- electroliza acidă: când se adaugă H_2SO_4 pentru electroliză:

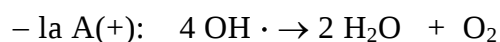
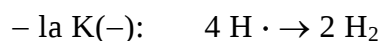
În soluție vor exista două echilibre chimice:



În timpul electrolizei, ionii H^+ (în realitate H_3O^+) sunt dirijați spre catod, iar ionii OH^- , care necesită un potențial de descărcare mai scăzut decât ionii SO_4^{2-} , se descarcă la anod, înaintea acestora. Reacțiile primare de la electrozi sunt:



Radicalii liberi formați, foarte reactivi, dau reacții secundare:



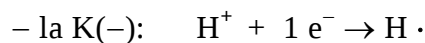
Deci, în procesul de electroliză a apei acidulate, la electrozi se descarcă doar ionii apei (deci, la catod se degajă H_2 iar la anod O_2 , în raport de 2 moli la 1 mol), iar concentrația în H_2SO_4 rămâne constantă.

- electroliza bazică: când se adaugă NaOH pentru electroliză:

În soluție vor exista două echilibre chimice:



Reacțiile primare de la electrozi sunt:



Prin urmare, ionii H^+ (în realitate H_3O^+), cu potențial de descărcare mai mare decât al ionilor Na^+ , se descarcă la catod înaintea lor. Reacțiile secundare sunt:



Raportul $\text{H}_2 : \text{O}_2$ este tot 2 : 1, ca și în cazul precedent; prin urmare concentrația în NaOH rămâne constantă.

b) Electroliza clorurii de sodiu topite (cu electrozi de cărbune, inerti) (Fig. VIII.19):

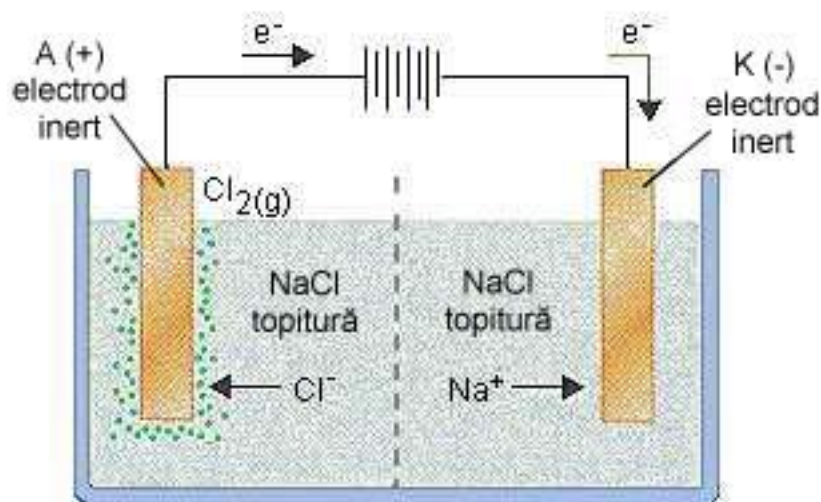


Figura VIII.19. Electroliza NaCl topite

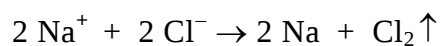
Reacțiile care au loc în timpul electrolizei unei topituri de NaCl (ce conține ioni de Na^+ și Cl^- în cantități egale) sunt:

- reacții primare: – la K(-): $\text{Na}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Na}$

– la A(+): $\text{Cl}^- - 1 e^- \rightarrow \text{Cl} \cdot$

- reacții secundare: la A(+): $2 \text{Cl} \cdot \rightarrow \text{Cl}_2$

Prin urmare, reacția totală la electroliza topiturii de NaCl este:



În mod similar se produc și electrolizele topiturilor de LiCl, MgCl_2 , CaCl_2 etc., cu obținerea metalului la catod și a Cl_2 la anod.

c) Electroliza clorurii de sodiu în soluție apoasă (cu electrozi de cărbune, inerti) (Fig. VIII.20):

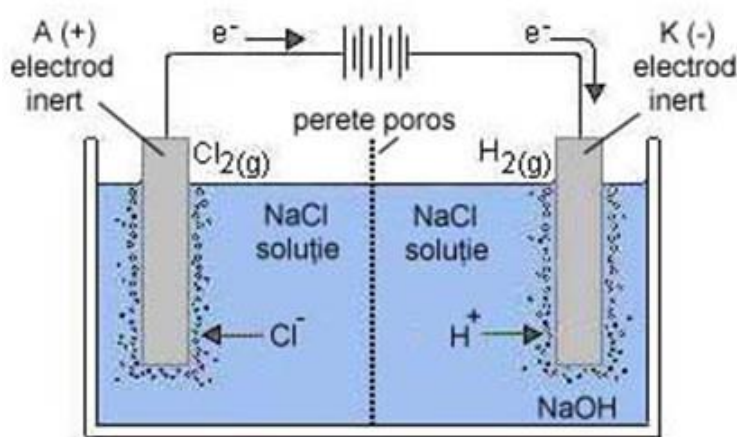
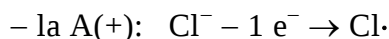


Figura VIII.20. Electroliza NaCl în soluție apoasă

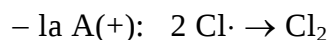
În soluția apoasă de NaCl se stabilesc două echilibre:



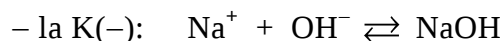
și au loc următoarele reacții la electrozi:



La catod nu se mai descarcă ionii Na^+ ci ionii H^+ , iar la anod se descarcă ionii Cl^- și nu ionii OH^- , conform potențialelor de descărcare.



În plus, ionii OH^- rămași în soluție formează lângă catod cu ionii Na^+ , hidroxid de sodiu (sodă caustică), stabilindu-se reacția de echilibru:

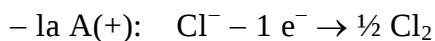
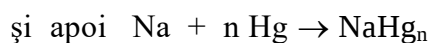
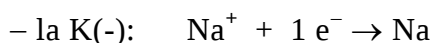


În industrie, spațiile dintre anod și catod sunt separate printr-un perete poros (diafragmă filtrantă, membrană semipermeabilă), pentru a împiedica producția de electroliză să reacționeze între ei.

d) Electroliza clorurii de sodiu în soluție apoasă (cu catod de mercur):

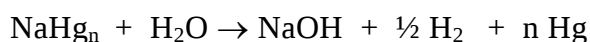
Procesul tehnologic de electroliză a NaCl cu catod de mercur presupune două etape:

- în prima etapă se efectuează electroliza propriu-zisă, când se obțin Cl_2 și amalgam de sodiu (NaHg_n); procesele de bază care au loc la electrozi sunt:



reacția totală este: $\text{Na}^+\text{Cl}^- + n \text{Hg} \rightarrow \text{NaHg}_n + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$

- în etapa a doua se face descompunerea amalgamului de sodiu cu obținerea soluției de NaOH, a H_2 și a mercurului (care reîntră în circuitul de electroliză). Procesul se realizează într-un aparat de descompunere numit pilă (deoarece funcționează ca o pilă galvanică scurtcircuitată), unde amalgamul în contact cu apa dă reacția:



e) Extragerea și rafinarea electrolitică a metalelor din soluții de electrolit (electrometalurgie):

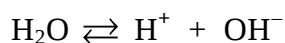
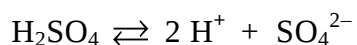
Procedeul electrochimic de extragere și purificare a metalelor furnizează industriei cantități însemnate de metale. În principiu, pentru extragerea electrolitică a unui metal dintr-un minereu sunt necesare câteva operații mai importante: trecerea în soluție a minereului respectiv, purificarea electrolitului și depunerea galvanică a metalului. Procesul de extragere se realizează într-o instalație de electroliză în care se folosesc anodi insolubili.

Purificarea sau rafinarea metalului se realizează în instalații identice cu cele folosite la extragere, cu deosebirea că în calitate de anodi se folosește metalul ce trebuie purificat.

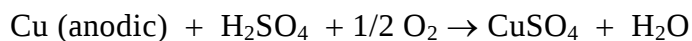
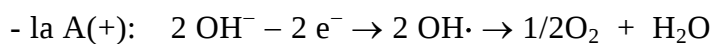
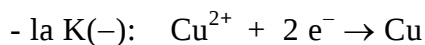
Principiul purificării electrolitice este următorul: prin polarizarea anodică, metalul purificat trece în electrolit împreună cu metalele mai electronegative decât acesta. Celelalte metale electropozitive, neputându-se dizolva electrochimic, cad la fundul electrolizorului unde formează nămolul anodic. La catod se depune practic doar metalul care trebuie să se obțină pur.

Rafinarea electrolitică a metalelor, în afara obținerii acestora într-o stare foarte pură, permite și recuperarea unor impurități valoroase (îndeosebi a metalelor nobile precum Au , Ag etc.) prin prelucrarea nămolului anodic în care se găsesc.

Ex.: rafinarea electrolitică a cuprului se realizează într-o celulă de electroliză (Fig. VIII.21) în care anozii sunt confecționați din cupru brut (impur), iar catodii din cupru pur, imersați într-o soluție de CuSO_4 și H_2SO_4 . În soluția de electrolit se stabilesc echilibrele:



iar la electrozi au loc următoarele procese:



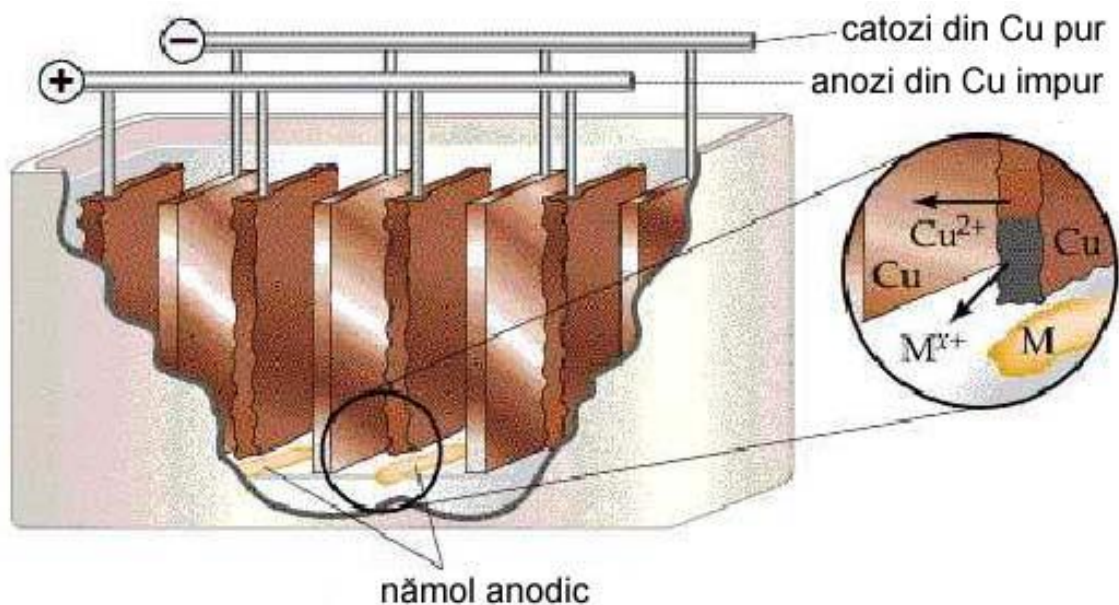


Figura VIII.21. Rafinarea electrolitică a Cu prin procedeul cu anod solubil

Cuprul brut supus rafinării, respectiv cuprul anodic, este dizolvat continuu de către oxigenul rezultat la anod și de către acidul sulfuric aflat în electrolit. Cuprul obținut la catod, prin electroliză, are o puritate foarte mare (99,2 – 99,99 % Cu). Din nămolul depus în baia de electroliză se extrag metalele mai puțin active (Au, Ag etc.).

2.5. COROZIUNEA METALELOR

Coroziunea metalelor și a aliajelor metalice reprezintă un proces spontan de distrugere a metalelor sub influența mediului înconjurător.

Procesul de coroziune este un fenomen complex care poate fi descris după cum urmează.

În condiții atmosferice, pentru cele mai multe metale starea metalică (M^0) este termodinamic instabilă, ele tinzând să treacă sub forma ionică (M^{z+}), mult mai stabilă. Această tendință, care înseamnă coroziune, diferă de la un metal la altul și se poate caracteriza energetic (termodinamic) prin variația entalpiei libere (ΔG) care însoțește procesul. Astfel, se disting:

- metale nobile pentru care procesul de ionizare (oxidare) se caracterizează prin $\Delta G > 0$, deci nu are loc spontan. Aceste metale sunt deci termodinamic stabile în condiții atmosferice (adică în prezența simultană a O_2 și a umidității, la $pH = 7$). Prin urmare, aceste metale se găsesc în stare nativă în scoarța terestră.

Ex.: Au , Pt , Ir și Pd

- metale seminobile pentru care procesul de ionizare se caracterizează prin $\Delta G < 0$ doar în absența O_2 și în condițiile de descărcare a ionilor H^+ . Prin urmare, aceste metale se pot găsi în natură atât nativ cât și sub formă de combinații.

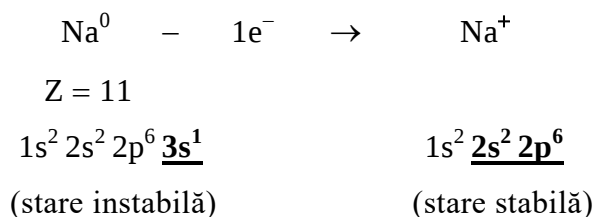
Ex.: Cu , Hg și Ag

- metale bazice (ordinare), în categoria cărora intră restul metalelor pentru care procesul de ionizare se caracterizează prin $\Delta G > 0$, deci este spontan. Aceste metale se găsesc în natură doar sub formă de combinații (Tabelul VIII.17).

Ex.: Na , Fe , Zn , Ni etc.

Tendința metalelor de a se oxida ($M^0 - z \cdot e^- \rightarrow M^{z+}$) se explică și prin configurația electronică a acestora. Metalele au pe ultimul strat electronic puțini electroni (1, 2, 3), deci nu au configurații stabile de dublet sau octet. Prin urmare, prin procese redox cu particule din mediul ambiant (agenți corozivi oxidanți precum O_2 , CO_2 , H_2S , H_3O^+ etc.), metalele se oxidează, trecând într-o stare mai stabilă.

Ex.: sub influența O_2 din aer, Na metalic se oxidează foarte ușor:



Tabelul VIII.17. Entalpia liberă, ΔG^0 , a procesului de coroziune pentru o serie de metale

Metalul	Produsul de coroziune	ΔG^0 (kcal /mol) depolarizare catodică prin	
		H_2 ($p_{H_2} = 1$ atm)	O_2 ($p_{O_2} = 0,21$ atm)
Au , Pt , Pd	M_xO_y	> 0	> 0
Ag	Ag_2O	+ 27	- 1,08
Cu	CuO	+ 24,8	- 37,45
	$Cu(OH)_2$	+ 27,8	- 28,3
	Cu_2O	+ 9,5	- 18,6
Pb	PbO (roșu)	+ 11,5	- 44,6
Ni	$Ni(OH)_2$	+ 7,8	- 48,5
Cd	$Cd(OH)_2$	+ 0,6	- 55,6
Fe	$Fe(OH)_3$	+ 4,7	- 80,0
	$Fe(OH)_2$	- 2,26	- 58,5
	Fe_3O_4	- 5,02	- 80,0
Zn	$Zn(OH)_2$	- 19,24	- 75,2
Al	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	- 102,57	- 180,7
Mg	$Mg(OH)_2$	- 84,0	- 140,0

Procese de coroziune se pot clasifica după mai multe criterii.

După mecanismul de desfășurare se disting două tipuri de coroziune:

- **coroziunea chimică**, ce se produce la contactul metalelor cu gaze industriale uscate, la temperatură ridicată sau în soluții de neelectroliți (lichide organice). Acest tip de coroziune se supune legilor cineticii chimice, care guvernează reacțiile chimice eterogene și nu este asociată cu o generare de curent electric;

- **coroziunea electrochimică** are loc în soluții de electroliți, în prezența O₂ din aer și a umidității. Acest tip de coroziune respectă legile cineticii electrochimice și este asociată cu generarea de curent electric. Un caz particular de coroziune electrochimică este electrocoroziunea care este determinată de o sursă externă de curent. Ea distruge, datorită unor curenți “vagabonzi”, piese metalice, anodi insolubili, conducte ce transportă lichide electrice conductoare, pereții unor băi electrolitice și structuri metalice subterane. Un alt caz de coroziune electrochimică este coroziunea biochimică care este cauzată de activitatea vitală a unor microorganisme ce folosesc metalul drept mediu de cultură și elimină produși care atacă metalul. Ea se produce în cazul pieselor metalice din sol, din ape care stagnează etc.

După aspectul distrugerii, coroziunea metalelor poate fi:

- coroziune generală sau continuă, când întreaga suprafață metalică a fost atacată și distrusă de acțiunea mediului coroziv;

- coroziune locală sau discontinuuă, când distrugerea s-a produs doar pe anumite porțiuni ale suprafeței metalice.

Procesul de coroziune a unui metal în condiții date se poate evalua prin metode speciale, adecvate tipului de coroziune, distingându-se:

- metode directe precum:

- cântărirea sau dimensionarea probei metalice înainte și după coroziune;
- determinarea consumului de agent coroziv;
- măsurarea volumului de gaz care rezultă în urma reacției (când este cazul) etc.

- metode indirecte precum măsurători electrochimice, electrice, optice etc.

Evaluarea cantitativă a procesului de coroziune a unui metal se realizează cu ajutorul **vitezei de coroziune gravimetrice**, v_g , care stabilește ritmul de corodare a metalului sub acțiunea agentului coroziv:

$$v_g = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \text{ în g/m}^2 \cdot \text{h} \quad (\text{VIII.116})$$

unde: Δm = pierderea în greutate a piesei metalice în urma coroziunii (în g);

S = suprafața piesei metalice (în m²);

t = timpul de coroziune (în h).

Când coroziunea este uniformă pe întreaga suprafață metalică, se poate calcula **indicele de penetrație** (sau viteza de uzură), **P**, exprimat prin pierderea în grosime a metalului în timp de un an:

$$P = \frac{v_g \cdot 8760}{\rho_M \cdot 1000} \quad , \text{ în mm / an} \quad (\text{VIII.117})$$

unde: ρ_M = densitatea metalului (în g / cm³);

8760 = 24 ore · 365 zile = numărul de ore dintr-un an.

Rezistența la coroziune a metalelor se exprimă prin scări convenționale (Tabelul VIII.18), în funcție de valoarea indicelui de penetrație.

Tabelul VIII.18. Scara de apreciere a rezistenței la coroziune a metalelor

Grupa de rezistență	Pierderile de masă, Δm (g / m ² · zi)		P (mm / an)	Coeficient de stabilitate
	Pentru metale grele $\rho_M = 7,5 \text{ g / cm}^3$	Pentru metale ușoare $\rho_M = 2,5 \text{ g / cm}^3$		
I. Perfect rezistente	0,021	0,007	< 0,001	1
II. Foarte rezistente	0,021 - 0,100	0,007 - 0,035	0,001 - 0,005	2
	0,100 - 0,210	0,035 - 0,070	0,005 - 0,010	3
III. Rezistente	0,210 - 1,000	0,070 - 0,350	0,010 - 0,050	4
	1,000 - 2,100	0,350 - 0,700	0,050 - 0,100	5
IV. Puțin rezistente	2,100 - 10,500	0,700 - 3,500	0,100 - 0,500	6
	10,500 - 21	3,500 - 7,000	0,500 - 1	7
V. Foarte puțin rezistente (aproape inutilizabile)	21 - 105	7 - 35	1 - 5	8
	105 - 210	35 - 70	5 - 10	9
VI. Nerezistente	peste 210	peste 70	peste 10	10

Metalele utilizate în construcția de mașini și construcția aparatelor care lucrează în medii corozive trebuie să prezinte o micșorare a grosimii prin coroziune (respectiv P) mai mică de 1 mm / an.

2.5.1. Coroziunea chimică

Coroziunea chimică rezultă din reacția directă dintre metale și soluții de neelectroliti sau gaze agresive (O₂ , Cl₂ , H₂S, CO₂ , SO₂ etc.), în lipsa umidității și la temperaturi ridicate, nefiind însoțită de apariția unui curent electric. Sub acțiunea acestor agenți corozivi, pe suprafața metalică se formează pelicule de oxizi, sulfați, sulfuri, cloruri, carbonați etc., de

diverse grosimi, cu anumite proprietăți, care depinde de natura metalului, a mediului, de temperatură și de alți factori (Tabelul VIII.19).

Tabelul VIII.19. Caracteristici ale peliculelor oxidice formate prin coroziune chimică

Felul peliculei	Grosimea (mm)	Proprietățile peliculei	Exemple de metale
pelicule subțiri	< 40	Nu protejează metalul datorită rezistenței reduse pe care o opune difuziunii agentului coroziv	Na, K, Rb, Ca, Mg, Sr ...
pelicule medii	40 – 500	Prezintă proprietăți de protecție a suprafeței metalice	Ni, Cr, Cu, Sn, Zn ...
pelicule groase	> 500	Protecție insuficientă, deoarece se fisurează ușor	Mo, V, Ir, Os (la temperaturi mari)

Compușii rezultați în urma procesului de coroziune chimică formează pelicule de coroziune care pot fi:

- pelicule poroase și neaderente, permițând coroziunea în profunzime, până la distrugerea totală a metalului. O distrugere rapidă a metalelor prin coroziune are loc și atunci când produșii de coroziune sunt volatili la temperaturi mari sau când sunt solubili în mediul dat;
- pelicule compacte, neporoase și aderente, cu rol de protecție a metalului. Formarea acestor pelicule care împiedică coroziunea se numește **pasivarea** metalului.

O apreciere relativă privind proprietățile protectoare ale peliculei de oxid rezultate în urma coroziunii chimice, adică permeabilitatea peliculei față de atacul în continuare al O₂, se poate exprima prin **coeficientul de volum al oxidului** sau **coeficient de expansiune**, K_V:

$$K_V = \frac{V_{\text{oxid}}}{V_M} = \frac{M_{\text{oxid}}}{\rho_{\text{oxid}}} \cdot \frac{\rho_M}{n \cdot A_M} \quad (\text{VIII.118})$$

unde: V_{oxid} = volumul oxidului format (în cm³);

V_M = volumul metalului distrus (în cm³);

M_{oxid} = masa moleculară a oxidului metalic;

ρ_{oxid} = densitatea oxidului (în g /cm³);

ρ_M = densitatea metalului (în g /cm³);

n = numărul de atomi metalici din molecula oxidului;

A_M = masa atomică a metalului.

Pe baza valorii lui K_V , se deosebesc următoarele tipuri de pelicule de coroziune:

- când $K_V < 1$, stratul de oxid este poros, discontinuu, neaderent și permeabil; prin urmare nu are proprietăți protectoare.

Ex.: în cazul metalelor alcaline și alcalino - pământoase

- când $1 < K_V < 1,5$, pelicula este compactă, neporoasă, aderentă, continuă și impermeabilă; deci, are proprietăți protectoare.

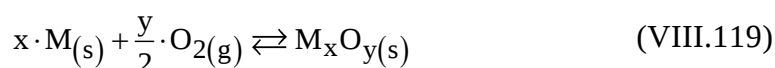
Ex.: la Al, Ni, Cr, Ti, Zn, Cd, Pb etc.

- când $K_V > 1,5$, pelicula este compactă și protectoare doar la grosimi mici. La creșterea grosimii stratului de oxid are loc exfolierea peliculei, fisurarea ei, urmată de degradarea în continuare a metalului.

Ex.: la Fe, Cu, Sn

2.5.1.1. Termodinamica coroziunii chimice

Oxidarea metalelor și a aliajelor metalice decurge după ecuația generală:



Din punct de vedere termodinamic, sensul în care va decurge această reacție, depinde de:

- valoarea entalpiei libere de reacție (ΔG) a sistemului;
- mărimea tensiunii de disociere a oxidului metalic rezultat ($P_{M_xO_y}$) la temperatura dată;
- mărimea presiunii parțiale a componentului coroziv (respectiv O_2 , prin P_{O_2}).

Prin urmare, procesele de coroziune la care $\Delta G < 0$ decurg spontan, cele cu $\Delta G > 0$ nu pot avea loc, iar dacă $\Delta G = 0$ sistemul se află în echilibru. Valoarea entalpiei libere pentru această reacție caracterizează afinitatea metalului pentru oxigen (Tabelul VIII.20).

Reacția de oxidare a metalului se desfășoară sau nu în sensul formării oxidului în funcție de valoarea presiunii parțiale a oxigenului (p_{O_2}) din mediul agresiv și a tensiunii de disociere a oxidului rezultat:

- când $p_{O_2} > P_{M_xO_y}$ coroziunea chimică a metalului este posibilă din punct de vedere termodinamic;
- când $p_{O_2} < P_{M_xO_y}$ echilibrul (VIII.119) este deplasat spre stânga, oxidul fiind instabil în condițiile date;
- când $p_{O_2} = P_{M_xO_y}$ se instaurează o stare de echilibru.

Prin urmare, termodinamic sunt posibile acele reacții de coroziune chimică ce conduc la formarea oxizilor cu $p_{M_xO_y}$ mai mică decât p_{O_2} la presiunea atmosferică (0,21 atm).

Tensiunea de disociere a oxizilor metalici ($p_{M_xO_y}$) crește cu temperatura. De exemplu, Fe, Cu și Zn se pot oxida până la temperaturi de 2200 K, în timp ce Ag peste 673 K devine inoxidabil.

Tabelul VIII.20. Entalpia de formare standard ($\Delta_f H_{298}^0$) și entalpia liberă de formare standard ($\Delta_f G_{298}^0$) pentru o serie de oxizi metalici

M / M_xO_y	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ /mol)	$\Delta_f G_{298}^0$ (kJ /mol)
Al / Al_2O_3	– 1667,8	– 1574,6
Ca / CaO	– 634,9	– 603,5
Cr / Cr_2O_3	– 1127,3	– 1045,8
Mn / MnO	– 384,51	– 362,4
Fe / FeO	– 266,2	– 256,6
Fe / Fe_2O_3	– 821,3	– 740,2
Cu / CuO	– 155,0	– 127,0
Zn / ZnO	– 343,4	– 317,8
Ag / Ag_2O	– 30,53	– 10,80

2.5.1.2. Cinetica coroziunii chimice

Viteza procesului de coroziune chimică depinde de modul de formare și apoi de creștere a peliculei de coroziune.

Formarea peliculei de coroziune se desfășoară după legea lui *Evans*, a cărei expresie cantitativă este dată de relația:

$$\frac{y^2}{K_d} + \frac{2 \cdot y}{K_{Ox}} = 2 \cdot c_{O_2} \cdot K \cdot t \quad (VIII.120)$$

unde: y = grosimea peliculei (în μm);

K_d = constantă de difuzie a oxigenului prin peliculă;

K_{Ox} = constanta vitezei de oxidare a metalului;

c_{O_2} = concentrația O_2 la interfața peliculă / mediu;

t = timpul de oxidare (în ore);

K = constantă.

Etapa a doua, de creștere a peliculei de coroziune, se petrece după legi care derivă din relația lui *Evans*. Găsirea legii de corodare a unui metal presupune construirea curbei $y = f(t)$, în condițiile concrete în care este utilizat acel metal (Fig. VIII.22), distingându-se trei grupe de metale:

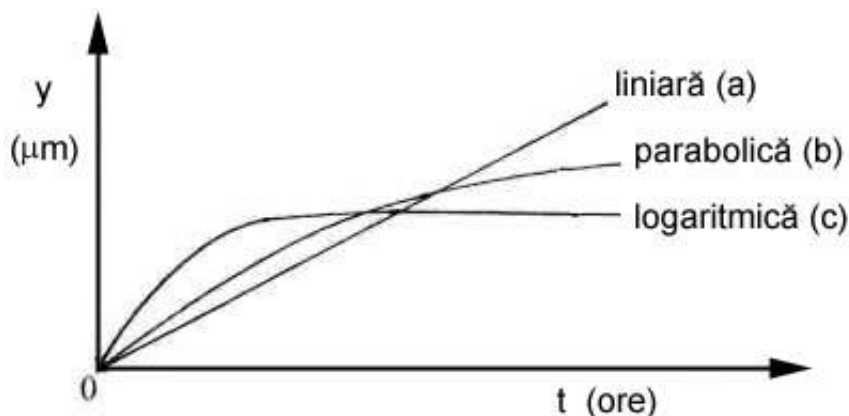


Figura VIII.22. Legile de corodare chimică a metalelor

a) Metale care se corodează după o lege liniară, cu viteză constantă în timp. Ele nu formează pelicule protectoare ($K_V = \frac{V_{\text{oxid}}}{V_M} < 1$ și $K_d < K_{Ox}$). În acest caz, legea liniară care descrie coroziunea este:

$$\frac{dy}{dt} = K \quad \text{sau} \quad y = K_1 \cdot t + c_1 \quad (\text{VIII.121})$$

unde: K_1 = constantă de viteză;

c_1 = constantă de integrare.

Acest tip de coroziune este specific metalelor alcaline, alcalino - pământoase, precum și V, Ru, W, Mo, Os și Ir ai căror oxizi sunt volatili la temperaturi ridicate.

b) Metale care se corodează după o lege parabolică, de forma:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{y} \quad \text{sau} \quad y^2 = K_2 \cdot t + c_2 \quad (\text{VIII.122})$$

La aceste metale $K_V = \frac{V_{\text{oxid}}}{V_M} > 1$ și $K_d > K_{Ox}$. Ele formează pelicule stabile, compacte, neporoase și cu proprietăți protectoare foarte bune.

Legea parabolică sau a rădăcinii pătrate este caracteristică multor metale, la temperaturi ridicate (de ex.: Fe la 773 – 273 K ; Ni la 573 – 1273 K etc.).

c) Metale care se corodează după o lege logaritmică, de forma:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{e^y} \quad \text{sau} \quad y = \ln K_3 \cdot t + c_3 \quad (\text{VIII.123})$$

În această categorie sunt incluse metale precum Al, Cr, Zn (până la 648 K), Cu (până la 373 K) și Ni (până la 923 K), care formează pelicule aderente, impermeabile și termorezistente, motiv pentru care ele se utilizează ca adaosuri la oțelurile speciale refractare.

Procesul de coroziune chimică este influențat de mulți factori, care se pot grupa în două categorii:

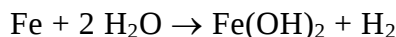
- factori interni precum natura, structura sau compoziția metalului sau a aliajului metalic, starea suprafeței metalice etc.
- factori externi, cum ar fi: natura și compoziția mediului coroziv, viteza de deplasare a agentului coroziv spre suprafața metalică, temperatura mediului etc.

2.5.1.3. Exemple de coroziune chimică

a) Oxidarea fierului la temperaturi joase, cu formarea ruginii.

Inițial se formează oxidul feros, FeO, care însă este instabil sub 843 K (570 °C). În contact cu O₂ și umiditatea atmosferică se formează oxihidroxidul feric, FeO(OH) sau Fe₂O₃ · H₂O numit și *rugină*. După culoare, se disting trei tipuri de rugină: albă, brună și neagră:

- rugină albă, Fe(OH)₂, se formează conform reacției:

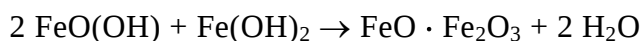


Ea se observă foarte rar deoarece prin oxidare trece rapid în rugină brună.

- rugină brună, apare prin reacția:



- rugină neagră este formată din oxid feros și oxid feric (FeO · Fe₂O₃ sau Fe₃O₄) numită și magnetită, fiind considerată cea mai stabilă formă a oxidului de fier. Ea rezultă prin reacția:



formând un strat protector, aderent și omogen pe suprafața metalică.

b) Oxidarea fierului la temperaturi ridicate, 1073 - 1273 K (800 - 1000 °C)

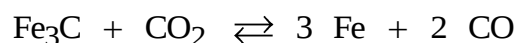
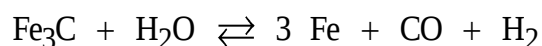
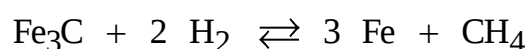
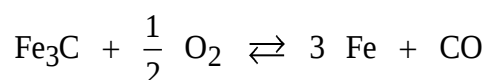
Este un proces care conduce la formarea unei pelicule de coroziune ce conține toți oxizii fierului, dispuși stratificat și în ordinea crescândă a conținutului de oxigen (FeO, Fe₃O₄ și apoi Fe₂O₃).

Datorită densității diferite a acestor oxizi, în timpul transformărilor termice stratul devine de cele mai multe ori sfărâmicos. Printr-o răcire rapidă, așa cum se întâmplă în

procedeul tehnic de laminare a foilor de tablă, transformarea poate fi împiedicată, iar stratul de oxid rămâne lipit de metal.

c) Decarburarea oțelurilor la temperaturi ridicate

În timpul prelucrării la cald prin turnare, laminare, forjare, piesele din oțel sunt expuse la acțiunea chimică a gazelor industriale (care conțin O_2 , H_2 , H_2O , CO_2 etc.), provocând un proces de decarburare superficială. Decarburarea oțelurilor este rezultatul descompunerii cementitei (Fe_3C) din straturile metalice aflate în imediata vecinătate a peliculei de oxid:



Pentru a preveni sau reduce intensitatea de desfășurare a acestor reacții se apelează la legile echilibrului chimic, în sensul că se mărește concentrația gazelor de ardere în CO_2 și CH_4 pentru a deplasa echilibrele spre stânga.

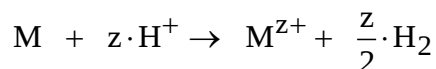
Decarburarea oțelurilor la temperaturi ridicate este un proces coroziv nedorit, care conduce la micșorarea durității și a rezistenței superficiale, la imposibilitatea călirii suprafeței decarburate și la micșorarea rezistenței sale la uzură.

2.5.2. Coroziunea electrochimică

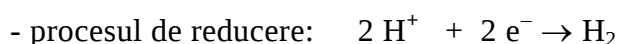
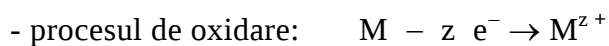
Coroziunea electrochimică a metalelor și a aliajelor metalice are loc datorită acțiunii umidității și a O_2 din aer, sau a soluțiilor de electroliți, fiind însoțită de apariția unui curent electric. Ea este cel mai răspândit proces de coroziune.

Caracteristica coroziunii electrochimice este condiționarea ei de existența unei neomogenități (fizică sau chimică), precum: impurități în metal, diferența de concentrație a mediului, prezența a două metale diferite, prezența a două medii diferite, diferite diferențe (de difuziune, de viteză în mișcarea mediului, de aerare, de eforturi mecanice, de prelucrare a suprafeței metalice etc.). Aceste neomogenități creează diferențe de potențial și forțe electromotoare, care produc coroziunea prin transportul ionilor din metal. În cazul metalelor foarte pure procesul de coroziune este foarte lent sau chiar absent.

Procesul de coroziune electrochimică se datorează faptului că orice metal cu potențial de descărcare mai negativ decât al hidrogenului, în contact cu o soluție apoasă, scoate hidrogenul din soluție:

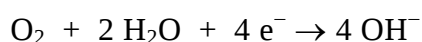


reacție care poate fi considerată ca fiind formată din:



Prin reacția de oxidare, metalul trece în soluție sub formă de cationi, adică suprafața sa se corodează; simultan se descarcă hidrogenul.

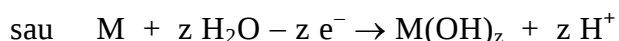
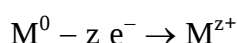
Când în soluție se găsesc și molecule de oxigen dizolvat, procesul de depolarizare se poate produce după reacția:



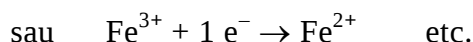
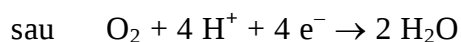
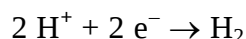
Acțiunea agentului coroziv asupra metalului este mai slabă sau mai puternică, după locul ocupat de metal în seria potențialelor electrochimice. Interpretarea procesului de coroziune electrochimică se bazează pe mai multe teorii, dintre care se pot menționa:

- a) **teoria electrochimică clasică a coroziunii** (după A. de la Rive, 1830), sau **teoria pilelor locale**. Conform acestei teorii, pe suprafața metalică ce vine în contact cu o soluție de electrolit, datorită impurităților din metal sau a compoziției aliajului, se formează o multitudine de micropile electrice. Aici au loc reacții electrochimice (procese de electrod) care generează curent electric, respectiv:

- oxidarea anodică prin care atomii din metal (M^0) părăsesc rețeaua cristalină și trec în mediul coroziv (se dizolvă) sub formă de ioni (M^{z+}) hidratați, lăsând pe suprafața metalică o cantitate echivalentă de electroni:



- reducerea catodică prin care electronii eliberați în procesul anodic, participă la reducerea unui oxidant din electrolit (H^+ , O_2 dizolvat, ioni metalici etc.):



Apariția pilelor locale se explică doar prin prezența pe suprafața metalică a unor impurități (metale cu potențial de electrod mai mic). De aceea, coroziunea prin pile locale se consideră doar un caz particular de mecanism de coroziune electrochimică, pe suprafețe neomogene.

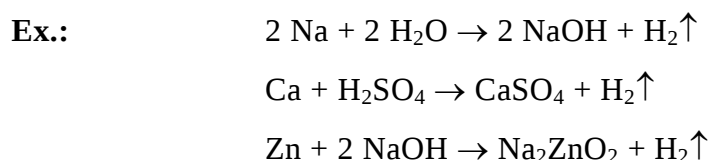
- b) **teoria electrochimică modernă a coroziunii** (după *Wagner* și *Traud*, 1938) sau **teoria potențialului mixt**. Conform acestei teorii, suprafața metalică omogenă se consideră ca fiind un macroelectrod pe care au loc (în orice punct) procese de tip redox, datorită unui potențial comun numit **potențial mixt**, care este un potențial de electrod ireversibil.

În mod normal, pentru metalele care se corodează electrochimic, aceste procese redox sunt, ca și în teoria precedentă, următoarele:

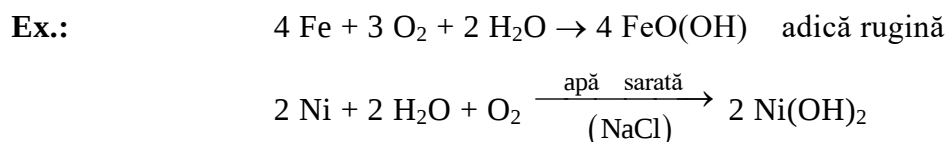
- procesul anodic: $M^0 - z e^- \rightarrow M^{z+}$
- procesul catodic: $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ sau
 $O_2 + 4 e^- + 2 H_2O \rightarrow 4 OH^-$ sau
 $O_2 + 4 e^- + 4 H^+ \rightarrow 2 H_2O$ etc.

Ținând cont de cele afirmate anterior, se poate face o clasificare a proceselor de coroziune electrochimică, după cum urmează:

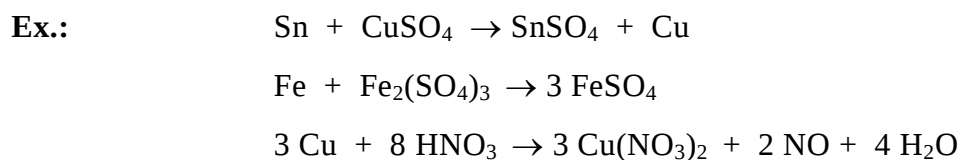
- proces de coroziune electrochimică cu depolarizare de hidrogen sau cu degajare de hidrogen:



- proces de coroziune electrochimică cu depolarizare de oxigen:



- proces de coroziune electrochimică de dizolvare a metalelor, însoțite de separarea altui metal sau de reducere a unui cation de la o valență superioară la una inferioară, sau de reducere a unui alt oxidant:



Dintre exemplele prezentate, cel mai important și mai des întâlnit în practică este procesul de **ruginire a fierului**, în prezența umidității și a O_2 din aer. Ruginirea fierului este un proces de coroziune complex, care presupune următoarele reacții (Fig. VIII.23):

- reacții principale:
 - oxidarea anodică: $Fe^0 - 2 e^- \rightarrow Fe^{2+}$
 - reducerea catodică: $O_2^0 + 4 e^- + 2 H_2O \rightarrow 4 OH^-$
 - reacții secundare: $Fe^{2+} + 2 OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ (solid)
- $$4 Fe(OH)_2 + O_2 + 2 H_2O \xrightarrow{\text{rapid}} 4 Fe(OH)_3$$



Procesul global: $4 \text{ Fe} + 3 \text{ O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ FeO(OH)}$ (rugină)

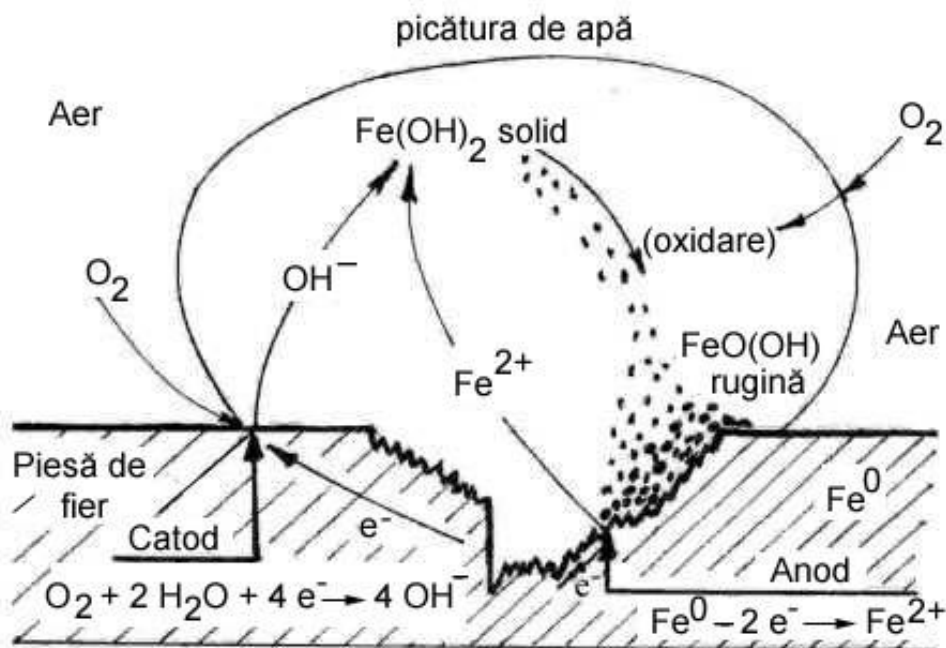


Figura VIII.23. Coroziunea electrochimică a fierului

2.5.2.1. Termodinamica coroziunii electrochimice

Tendința metalelor de a se coroda electrochimic, prin trecerea din starea de metal (M^0) în starea de ion (M^{z+}), diferă de la un metal la altul și se poate caracteriza din punct de vedere termodinamic, prin variația entalpiei libere (ΔG). Procesul de coroziune electrochimică a unui metal este posibil doar când $\Delta G < 0$ și imposibil când $\Delta G > 0$.

Fiind un proces electrochimic, acest tip de coroziune se poate aprecia termodinamic mult mai precis cu ajutorul forței (tensiunii) electromotoare (E) a pilei locale ce se formează pe suprafața metalică.

După cum s-a arătat în paragraful VIII.2.3, între ΔG și E există relația:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E \quad (\text{VIII.124})$$

unde: z = valența metalului;

F = numărul lui Faraday (96 500 C);

E = f.e.m. a pilei, dezvoltată de un mol de ioni : $E = \varepsilon_{\text{catod}} - \varepsilon_{\text{anod}}$

Termodinamic, reacția de coroziune electrochimică a metalului este posibilă dacă $\Delta G < 0$, deci:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E < 0 \quad \text{sau} \quad -z \cdot F \cdot (\varepsilon_{\text{catod}} - \varepsilon_{\text{anod}}) < 0$$

de unde rezultă condiția ca procesul de coroziune să fie posibil:

$$\varepsilon_{\text{catod}} < \varepsilon_{\text{anod}}$$

(VIII.125)

Deci, *procesul de coroziune electrochimică a unui metal este posibil din punct de vedere termodinamic doar atunci când potențialul de echilibru al metalului ($\varepsilon_{\text{anod}}$) în soluția de electrolit dată este mai mic și mai negativ față de potențialul de echilibru al unui depolarizant ($\varepsilon_{\text{catod}}$) aflat în soluție.*

Stabilitatea termodinamică a unui metal, precum și a produșilor de oxidare ai metalului sunt, în general, dependente de potențialul de electrod al metalului (ε) și de pH-ul mediului coroziv.

Reprezentarea grafică a echilibrelor dintre metal (M^0), ionii metalici (M^{z+}) și oxizii metalici (M_xO_y), în diagrame de tipul $\varepsilon = f(\text{pH})$, în condiții izoterme ($T = \text{const.}$), constituie așa numitele **diagrame Pourbaix**.

Diagramele Pourbaix furnizează informații termodinamice foarte importante privind procesul de coroziune electrochimică a unui metal. Ele permit stabilirea limitelor de existență a stării pasive, de imunitate și de coroziune ale metalului sau ale aliajului studiat.

Completarea diagramelor Pourbaix cu date cinetice, dă posibilitatea de a înțelege în profunzime fenomenul de coroziune electrochimică și sugerează metodele ce trebuie folosite pentru prevenirea lui.

Pentru a obține o diagramă Pourbaix este necesar să se scrie toate reacțiile de echilibru (chimice și electrochimice) care au loc pe suprafața metalică, în prezența soluției de electrolit, exprimând și apa lichidă (H_2O), ionii de hidrogen (H^+) și electronii liberi (e^-).

Ex.: diagrama Pourbaix pentru sistemul $Fe \div H_2O + O_2$ (Fig. VIII.24).

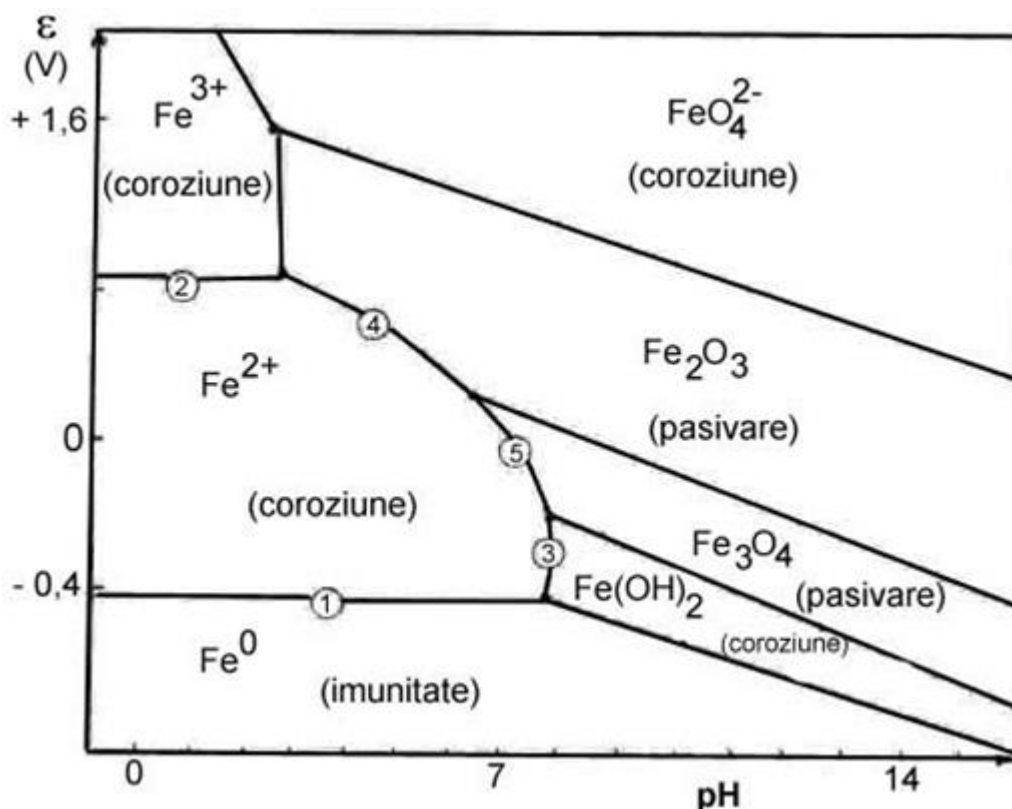


Figura VIII.24. Diagrama Pourbaix pentru sistemul $\text{Fe} \div \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, la 25°C , cu domeniile de stabilitate, coroziune și pasivare ale metalului

În diagramă, liniile reprezintă echilibrul dintre două specii chimice diferite, iar suprafețele delimitate de linii indică domeniile de stabilitate termodinamică pentru fiecare specie chimică.

După cum se observă, sub linia orizontală 1 (la potențiale $\varepsilon < -0,4 \text{ V}$), fierul este termodinamic imun în medii de pH oarecare. Deasupra acestei linii, fierul se corodează. Dacă, însă, în urma unei polarizări anodice sau în urma coroziunii naturale, electrolitul sărăcește puternic în ioni de H^+ , atunci pH-ul poate să crească la valori care situează metalul în zona pasivă (Fe nu se dizolvă deloc la $\text{pH} = 9 \div 13$, grație filmului de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sau Fe_2O_3 care se formează pe suprafața sa). Depășind anumite valori ale pH-ului sau ale potențialului ε , starea pasivă poate să dispară, reapărând coroziunea.

2.5.2.2. Cinetica coroziunii electrochimice

Teoria electrochimică modernă a coroziunii (după *Wagner* și *Traud*) interpretează suprafața metalică ca fiind un singur macroelectrod, pe care au loc simultan și cu viteze egale reacțiile spontane de tip redox. Fiind echipotențială, suprafața metalică este sediul proceselor

de oxidare și de reducere care au loc la o valoare comună a potențialului, numit **potențial mixt** (potențial staționar, de repaus sau de coroziune).

Pentru caracterizarea unui proces de coroziune electrochimică la un metal oarecare, se folosesc așa numitele curbe de polarizare. Ele sunt reprezentări grafice (Fig. VIII.25) ce redau dependența intensității curentului (I) de potențialul de electrod (ε), pentru procesul de coroziune al unui metal oarecare, descriind formarea potențialului mixt.

Prin compunerea curbelor de polarizare (1) și (2) se obține curba trasată punctat (3), care reprezintă polarizarea staționară, și care intersectează abscisa într-un anumit punct de potențial, ε_m^0 , numit **potențial mixt**.

Potențialul staționar la care curentul caracteristic coroziunii metalului (i_{coroz}) este echilibrat de curentul caracteristic descărcării ionilor H^+ (i_{H^+}) este tocmai potențialul mixt (ε_m^0 sau $\varepsilon_{\text{coroz}}^0$), definit pentru o densitate de curent nulă (adică $i = 0$ V).

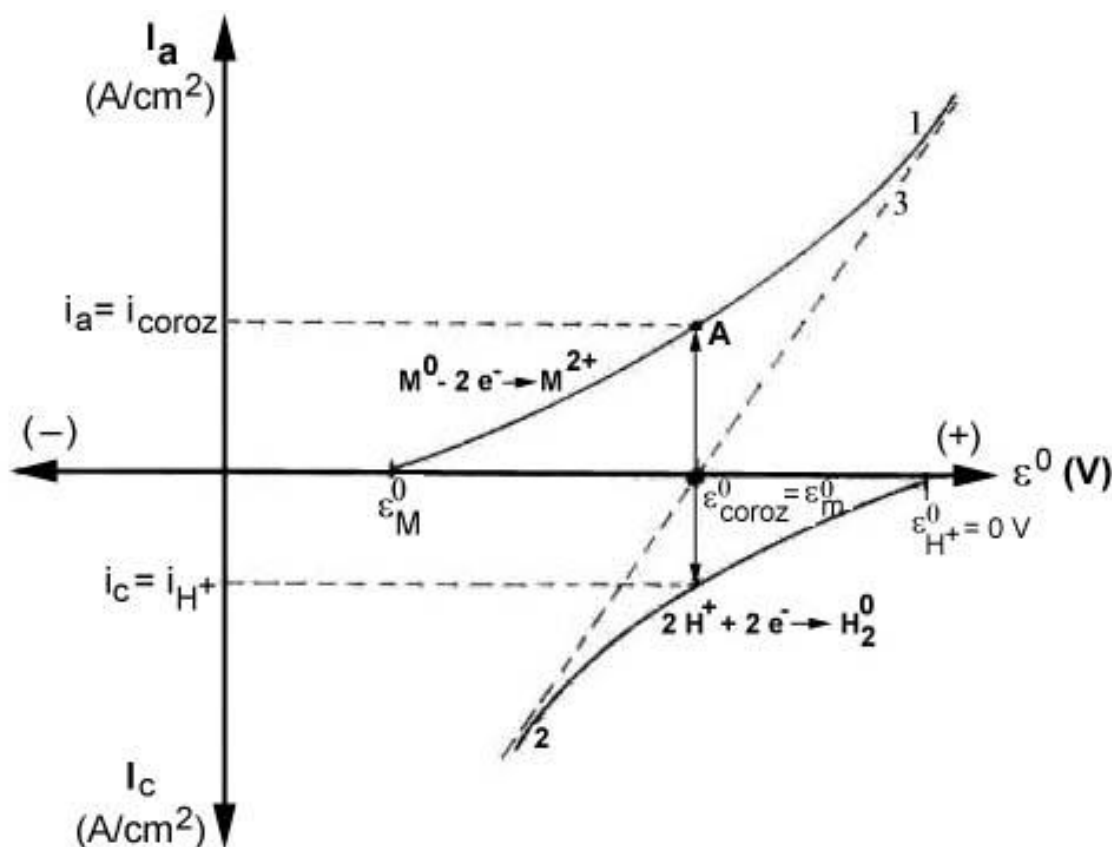


Figura VIII.25. Diagrama coroziunii electrochimice a unui metal (M) în mediu acid:

- (1) reprezintă curba de polarizare pentru oxidarea (corodarea) metalului M;
- (2) reprezintă curba de polarizare pentru reducerea (descărcarea) ionilor de H^+ ;
- (3) curba polarizării staționare;

I_a și I_c reprezintă intensitatea curentului anodic, respectiv catodic.

Potențialul mixt (ε_m^0) se situează între potențialele de echilibru ale ionilor H^+ și metalului M (adică $\varepsilon_{H^+}^0$ și ε_M^0), poziția sa relativă depinzând de formele celor două curbe de polarizare.

Punctul A de pe grafic, de coordonate A (ε_{coroz}^0 , i_{coroz}) sau A (ε_M^0 , i_a), dă informații despre procesul de coroziune a metalului M. Astfel:

- mărimea curentului de coroziune, adică intensitatea curentului anodic (i_a) este o măsură a vitezei de coroziune;
- potențialul mixt (ε_M^0) controlează procesele anodice și catodice din timpul coroziunii.

Astfel, în condiții de echilibru (corespunzătoare lui ε_{coroz}), între metal și soluție are loc un schimb permanent de ioni, cu viteze egale în ambele sensuri și ca urmare, viteza procesului anodic (prin i_a) este egală cu viteza procesului catodic (prin i_c), iar curentul în circuitul exterior este nul.

Dacă asupra electrodului (metalului) se trimite un curent suplimentar, potențialul electrodului se deplasează la o valoare ε_x , diferită de cea de echilibru, favorizând fie reacția anodică, fie reacția catodică. Se spune că electrodul s-a **polarizat**. Se disting două tipuri de polarizări:

- polarizare catodică, ce apare când potențialul mixt se deplasează spre valori mai negative, ceea ce conduce la o creștere a vitezei reacției de reducere a hidrogenului;
- polarizarea anodică, rezultată prin deplasarea potențialului mixt spre valori mai pozitive, determină o intensificare a procesului de dizolvare a metalului și o scădere a vitezei procesului de descărcare a hidrogenului.

Polarizarea este un fenomen care încetinește procesele de la interfața metal / soluție și, prin urmare, provoacă o reducere apreciabilă a vitezei de coroziune.

La unele metale, trecerea în stare ionică poate stagna în anumite condiții. Fenomenul se numește **pasivarea** metalului și se datorează acoperirii suprafeței lui cu un strat de oxid, de sare sau de oxigen chemisorbit. Acest strat este aderent și compact (fără pori), izolând metalul de mediul coroziv. În acest caz, viteza de coroziune scade la valori foarte mici sau chiar nule.

Se disting două tipuri de pasivare:

- pasivarea chimică: se datorează formării pe suprafața metalică a unui film de oxid semiconductor, invizibil, dens și continuu. El pozitivează potențialul de la interfața metal / mediu coroziv cu cca. $0,3 \div 2$ V.

Ex.: - la unele metale tranziționale cu orbitali d incompleți (Fe, Pt, Cr, Ni, Mo, W etc.)

- la unele metale din grupele principale (de ex.: Al).

- pasivarea mecanică: se datorează precipitării unor săruri solide pe suprafața metalică, cu formarea unui strat gros neconductor.

Ex.: - la Pb în contact cu soluții de H_2SO_4 ;

- la oțelul pe care s-a depus $CaCO_3$ etc.

Ca o concluzie, se poate afirma că noțiunea de potențial mixt, împreună cu principiul suprapunerii curbelor de polarizare, formează baza cinetică a teoriei electrochimice moderne a coroziunii electrochimice.

În sistemele industriale, importanța practică a acestor noțiuni este ilustrată prin aprecierea gradului de coroziune a unui metal în raport cu alte metale. Acest lucru este posibil cunoscând potențialele standard (ε^0) ale metalelor implicate în sistem și construirea diagramelor tensiune ÷ curent.

Ex.: Să considerăm două metale care vin în contact:

Ni (cu $\varepsilon^0 = -0,25$ V) și Mg (cu $\varepsilon^0 = -2,34$ V), ele fiind într-un mediu acid.

Din diagrama $\varepsilon^0 = f(I)$ (Fig. VIII.26) se poate aprecia care din cele două metale se corodează mai ușor și mai repede.

După cum se observă în diagramă, $i_{\text{coroz(Mg)}} \gg i_{\text{coroz(Ni)}}$, deci viteza de coroziune a Mg este mult mai mare decât a Ni.

De asemenea, $\varepsilon_{\text{m(Mg)}}^0 < \varepsilon_{\text{m(Ni)}}^0$, ceea ce indică faptul că Mg se corodează înaintea Ni.

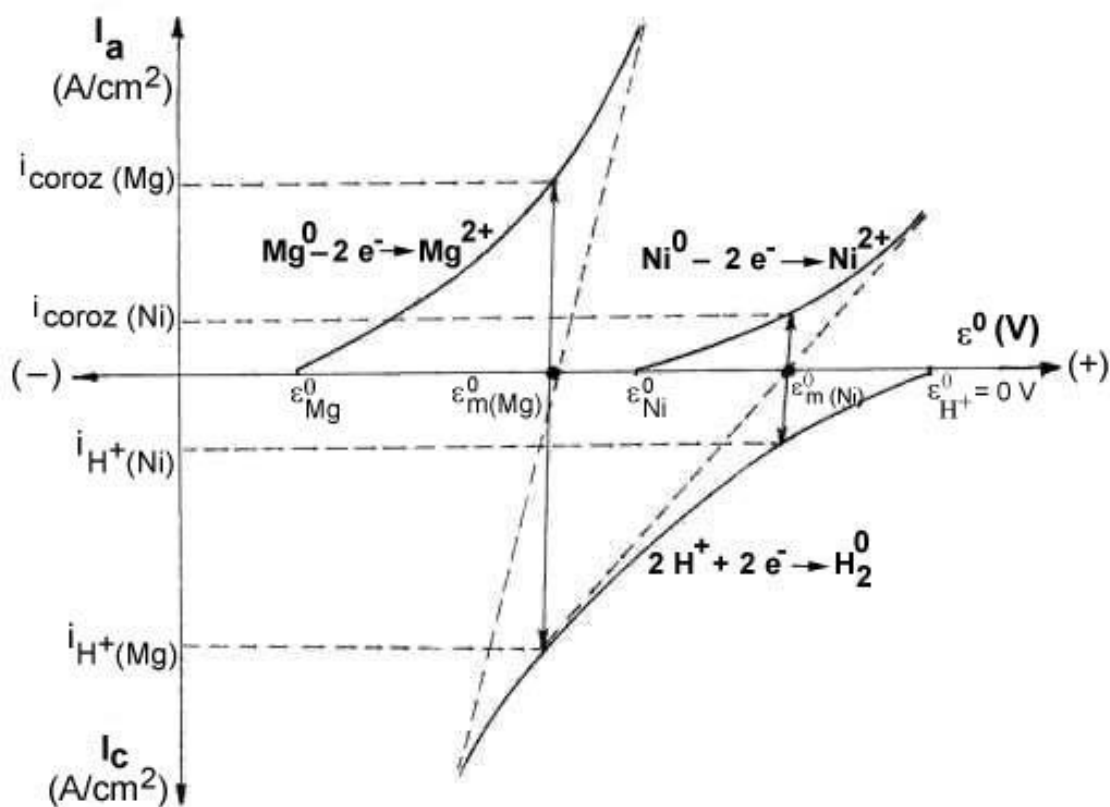


Figura VIII.26. Diagrama coroziei electrochimice
pentru sistemul $Mg \div Ni \div$ mediu acid

2.5.3. Protecția metalelor și a aliajelor metalice împotriva coroziei

Coroziunea metalelor aduce mari pagube materiale economiei naționale și mondiale.

Aproximativ un sfert din întreaga producție mondială anuală de oțel se distruge prin coroziune, iar cheltuielile care se fac pentru a evita procesul de coroziune se ridică, pe plan mondial, la sume uriașe. Apare, deci, îndreptățită importanța deosebită pe care o prezintă studiul proceselor de coroziune și găsirea mijloacelor pentru combaterea ei.

Alegerea metodei de protecție anticorozivă depinde de natura coroziei și de economicitatea ei.

În principiu, protecția anticorozivă se bazează pe modificarea unor parametri termodinamici sau cinetici, metodele utilizate vizând metalul care suferă coroziunea sau mediul coroziv aflat în contact cu el.

Metodele de protecție împotriva coroziei sunt variate, distingându-se următoarele procedee:

- Alegerea corespunzătoare a materialului de construcție, în funcție de natura mediului și de condițiile tehnologice de exploatare;

- Reducerea agresivității mediului coroziv. Acest aspect se poate realiza prin:
 - îndepărtarea din mediu a agentului coroziv (O_2 , CO_2 , H_2S etc.);
 - reglarea pH-ului și a conținutului de săruri din soluție;
 - utilizarea de atmosfere protectoare (argon, azot etc.);
 - folosirea inhibitorilor de coroziune;
- Aplicarea unor straturi protectoare de natură organică sau anorganică, realizate prin diverse procedee:
 - depuneri metalice:
 - metoda electrochimică;
 - imersia în metal topit;
 - pulverizare (metalizare);
 - placare;
 - difuzie termică;
 - depuneri de compuși anorganici:
 - oxizi (pasivare, brunare);
 - fosfați (fosfatare);
 - cromați (cromare);
 - silicați (emailare);
 - ceramo - metalici etc.;
 - depuneri de pelicule omogene organice:
 - lacuri, vopsele, grunduri etc.;
 - uleiuri vegetale;
 - derivați celulozici;
 - rășini naturale și sintetice;
 - substanțe bituminoase;
 - elastomeri;
 - mase plastice;
- Utilizarea protecțiilor electrochimice:
 - protecție catodică;
 - protecție anodică;
- Aplicarea de tratamente termochimice asupra suprafeței metalice, în sensul formării unor compuși interstițiali (carburi, azoturi, siliciuri, boruri etc.);
- Respectarea parametrilor tehnologici de exploatare a instalațiilor. Acest aspect este condiționat de posibilitatea coroziunii sudurilor și a zonelor tensionate, sau a coroziunii în fisuri, în rosturi înguste și în zonele de stagnare a lichidelor.

În continuare se prezintă câteva dintre metodele de protecție anticorozivă, folosite des în practica industrială.

a) Protecția anticorozivă prin schimbarea structurii metalului protejat:

Metoda se bazează pe introducerea unui metal pasiv în compoziția metalului activ (de protejat), cu formarea de aliaje. Se cunosc mai multe posibilități de aliere:

- se adaugă un metal nobile (Au, Ag), care formează o soluție solidă cu metalul de bază. Potențialul de dizolvare (oxidare anodică) a metalului de bază crește foarte mult, ceea ce îngreunează coroziunea. Procedul este costisitor, necesitând cantități mari de metal nobile.
- se adaugă un metal care se corodează, obținându-se la suprafață o peliculă protectoare. De exemplu, prin adaosuri de crom sau siliciu la fontă sau la oțel se formează un strat protector de cromăți sau silicați, iar prin adăugarea de aluminiu (18 %) se formează oxid de aluminiu protector.

b) Protecția anticorozivă prin acoperirea suprafeței metalului:

Din această categorie fac parte următoarele procedee:

- protejarea cu pelicule de oxizi formați printr-o reacție chimică obișnuită sau printr-o reacție electrochimică. Metoda se aplică la fier și la aliajele sale, oțeluri și fonte (prin fosfatare, brunare), la aluminiu, magneziu, cupru și aliajele lor (prin oxidare). În cazul aluminiului procedeul se numește eloxare.
- protecția prin acoperiri nemetalice este un procedeu foarte răspândit, constând în acoperirea suprafeței metalice cu lacuri, vopsele, asfalt etc. Pelicula trebuie să fie un bun dielectric, pentru a împiedica acțiunea micropilelor. Cel mai des se utilizează vopselele formate dintr-un ulei sicativ și un pigment (un oxid de fier, de plumb, de zinc etc.). De asemenea, se pot folosi lacuri, rășini sintetice, cauciuc etc. În acest caz, stratul izolant trebuie să adere bine și să nu prezinte goluri sub pelicula depusă. Pentru instalații subterane mari se mai pot utiliza cu rol de protecție cimentul, asfaltul, bituumul.
- protecția prin acoperiri metalice (metalizare) se aplică, în special, la obiectele cu dimensiuni mici și se realizează prin depunere electrochimică, prin imersie la cald, prin pulverizare etc. Stratul de metal depus trebuie să fie foarte aderent, puțin poros, cu rezistență mecanică și termică mare și să fie mai electronegativ decât metalul pe care îl protejează.

c) Protecția electrochimică împotriva coroziunii:

Metoda se aplică obiectelor metalice care trebuiesc îngropate în sol (de ex.: conduce subterane), sau la obiecte metalice introduse în soluții saline sau neutre (de ex.: carcasele navelor, rezervoarele metalice).

Procedul constă în reducerea vitezei de coroziune a unui metal prin polarizarea sa catodică sau anodică.

Protecția catodică, cea mai folosită în practică, constă într-o polarizare catodică a metalului prin trecerea unui curent contrar din mediu pe suprafața metalică (ce devine catod). Mecanismul metodei constă în legarea suprafeței metalului care se corodează de un anod independent (Fig. VIII.27), distingându-se:

- protecție catodică ce utilizează o sursă de curent continuu exterioară; piesa metalică (cu rol de catod) este legată de anodul unui redresor, dinam sau chiar de la o linie de tracțiune electrică;

- protecția catodică galvanică, sau cu anozii protectori (reactivi), ce se aplică atunci când nu se dispune de surse auxiliare de curent. Ea constă în legarea de anozii (metale bazice, precum Zn și Mg) de-a lungul piesei de protejat. În contact cu umezeala, anozii se dizolvă, în timp ce pe obiectul metalic se descarcă hidrogen care apără suprafața de coroziune.

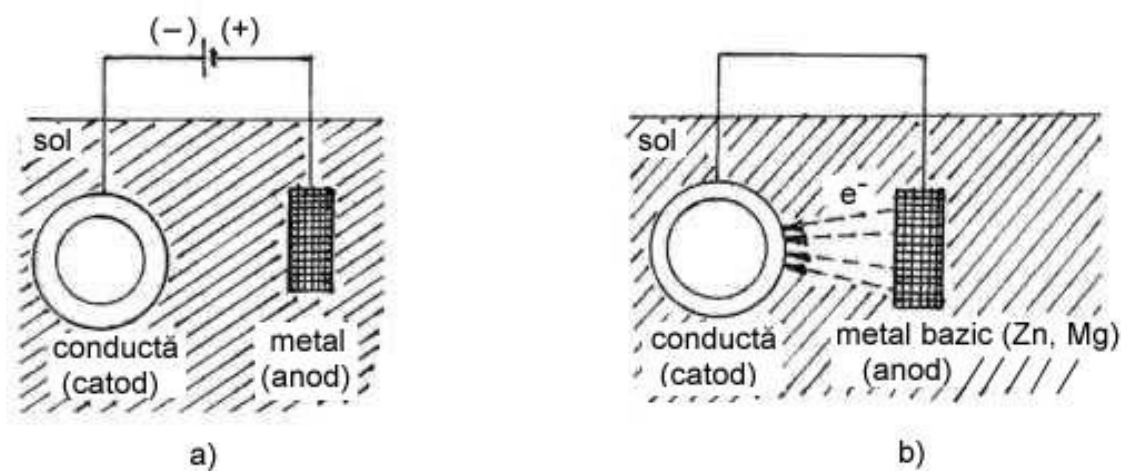


Figura VIII.27. Protecția catodică: a) varianta care utilizează o sursă de curent continuu externă; b) varianta galvanică

d) Protecția anticorozivă cu inhibitori de coroziune:

Inhibitorii de coroziune sunt substanțe organice sau anorganice care, adăugate în cantități foarte mici în mediul agresiv sau aplicate pe suprafața metalică, pot micșora apreciabil viteza de coroziune a metalului, influențând procesul de coroziune anodic (inhibitorii anodici) sau catodic (inhibitorii catodici).

Substanțele inhibitoare se adsorb la suprafața metalului, formând pelicule protectoare de suprafață, ce pot fi specifice doar zonelor anodice sau doar zonelor catodice, uneori simultan ambelor zone.

Numărul inhibitorilor de coroziune este destul de mare, ei fiind aleși în funcție de natura metalului și de natura soluției corozive. Astfel:

- pentru coroziunea în medii neutre și alcaline se folosesc inhibitori anorganici (cromați, bicromați, sulfați, dicarbonat de calciu etc.);
- pentru coroziunea în medii acide se folosesc inhibitori organici (piridina, chinolina, aldehidele, cleiul, gelatina etc.).

Protecția împotriva coroziunii prin inhibitori se utilizează la decaparea metalelor, în instalații frigorifice, în cele de alimentare cu apă, în sistemele de răcire cu apă a motoarelor etc.

Capitolul IX. APA

Apa, ca și energia, reprezintă o componentă esențială a existenței și dezvoltării civilizației umane. Consumul de apă naturală (apă brută) presupune satisfacerea cerințelor de apă ale populației urbane și rurale (apa potabilă), ale industriei (apa industrială sau tehnologică), ale agriculturii (apa pentru irigații) și zootehniei, precum și din considerente urbanistice și de agrement.

Apa reprezintă cea mai răspândită substanță din natură, acoperind 3 / 4 din scoarța terestră, unde se regăsește sub cele trei stări de agregare:

- apa lichidă (cca. 97,85 % din totalul de apă de pe Terra). Din aceasta, cca. 97,2 % se află în mări și oceane sub formă de apă sărată (improprie pentru consumul direct) și doar cca. 0,65 % este sub formă de apă “dulce”, în râuri, lacuri și ape freatice;
- apa solidă (cca. 2,14 %) aflată în calotele glaciare și ghețarii montani;
- apa gazoasă (cca. 0,01 %) existentă în norii atmosferici.

Resursele naturale de apă dulce prezintă o distribuție neuniformă pe suprafața terestră, ceea ce conduce la mari dificultăți în satisfacerea necesarului de apă.

1. Structura apei, H₂O

Apa este o combinație oxigenată a hidrogenului, fiind numită și oxid de hidrogen.

Molecula de apă este formată din doi atomi de hidrogen legați covalent de un atom de oxigen, care este hibridizat sp^3 . Din cei 4 orbitali hibridi sp^3 echivalenți ai oxigenului, doi formează legături σ cu atomii de hidrogen, iar ceilalți doi sunt ocupați fiecare cu câte o pereche de electroni neparticipanți (Fig. IX.1). Prin urmare, molecula apei are o structură tetraedrică (deformată, după cum se va vedea în continuare).

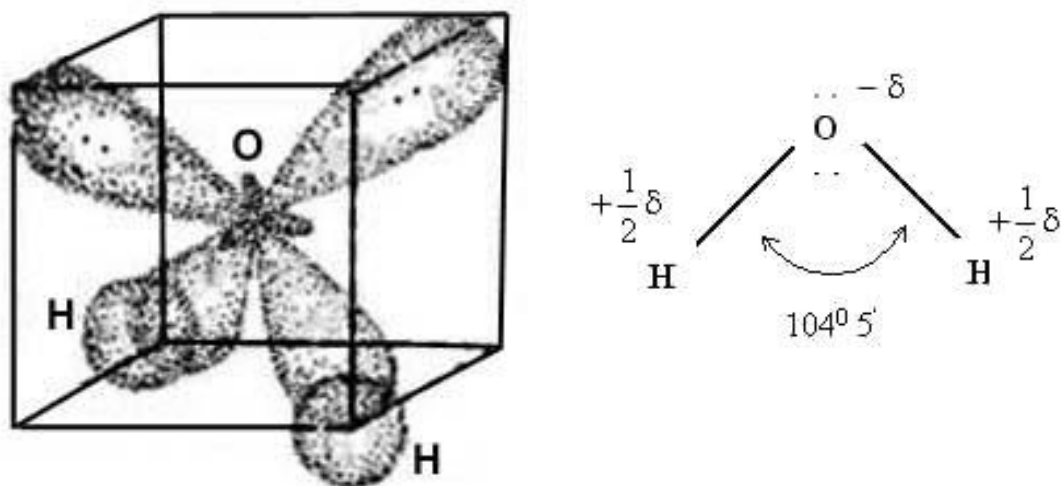
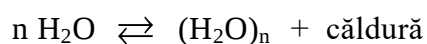


Figura IX.1. Structura tetraedrică a moleculei de apă

Unghiul format de cele două legături H – O este mai mic de $109^{\circ} 28'$ corespunzător hibridizării tetraedrice, fiind în apă de $104^{\circ} 5'$, datorită influenței exercitate de cele două perechi de electroni neparticipanți ai oxigenului. Aceasta contribuie la polaritatea moleculei de apă (care devine un dipol, cu momentul de dipol mare, $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85 \text{ D}$), polul negativ fiind electronii neparticipanți de pe oxigen, iar polul pozitiv fiind atomii de hidrogen slab ecranați.

Polaritatea mare a moleculei de apă este determinată în principal de valoarea momentului electric al legăturii O – H, datorită diferenței mari de electronegativitate dintre hidrogen și oxigen ($x_{\text{H}} = 2,1$ și $x_{\text{O}} = 3,5$, iar $x_{\text{O}} - x_{\text{H}} = 1,4$). Aceasta conduce la o deplasare parțială a electronilor de legătură spre nucleul atomului de oxigen, dezgolind parțial de electroni atomii de hidrogen.

Pentru ecranarea sarcinilor, atomii de hidrogen atrag perechile de electroni neparticipanți de la atomii de oxigen ai moleculelor de apă vecine, realizându-se astfel **legături** sau **punți de hidrogen** (prin atracții dipol ÷ dipol). Prin urmare, în apa lichidă și cea solidă apare fenomenul de **asociație moleculară** (Fig. IX 2), când moleculele de apă sunt legate între ele prin aceste punți de hidrogen intermoleculare:



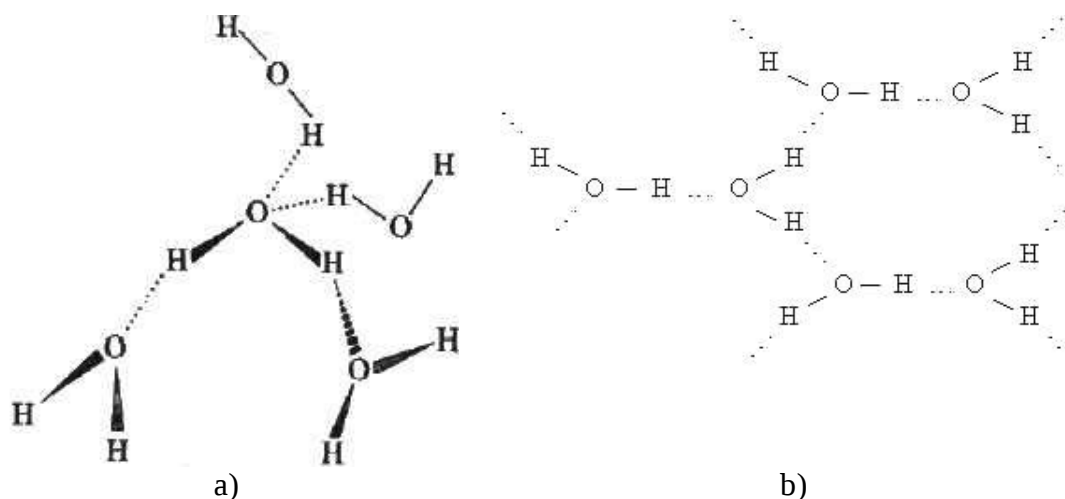


Figura IX.2. Asociații moleculare prin punți de H în:

a) apa solidă (gheață); b) în apa lichidă

Valoarea lui n depinde, în principal, de temperatură. La creșterea temperaturii, legăturile de hidrogen se distrug treptat, iar asociațiile moleculare devin din ce în ce mai mici. Astfel că, în stare de vapori, apa este alcătuită doar din molecule individuale.

Structura moleculei de apă în stare solidă (gheață):

Prin studii de difracție a razelor X s-a constatat că, în rețeaua cristalină a gheții, fiecare moleculă de apă este înconjurată de alte patru molecule de apă. Prin urmare, atomii de oxigen ai celor patru molecule formează un tetraedru (Fig. IX.2a). În molecula centrală, fiecare atom de hidrogen formează o legătură de hidrogen cu câte o pereche de electroni neparticipanți ai altor două molecule de apă și fiecare pereche de electroni neparticipanți din această moleculă formează o legătură de hidrogen cu un atom de hidrogen al unei molecule de apă vecine. Prin urmare, în această structură tetraedrică, oxigenul are numărul de coordinație $NC = 4$, iar hidrogenul are numărul de coordinație $NC = 2$.

În spațiul tridimensional, continuată la infinit, această structură (confirmată prin difracția cu neutroni) corespunde tipului de rețea hexagonală. Covalențele H – O sunt lungite la 0,99 Å, distanțele O ... O sunt de 2,76 Å, iar unghiurile de valență sunt lărgite la 109,5°. Această structură explică de ce momentul electric al moleculei de H₂O este mai mare în gheață (2,5 D) decât în apa în stare de vapori (1,84 D).

Structura moleculei de apă în stare lichidă:

Apa lichidă nu este formată din molecule H₂O independente, ci din molecule asociate prin legături de hidrogen (Fig. IX.2b), fapt ce explică anomaliile proprietăților fizice ale apei. La topirea gheții nu se rup toate legăturile de hidrogen ale rețelei, ci doar o parte din ele. Procesul de rupere a asociațiilor de molecule de apă în fragmente mai mici și în molecule

simple de H_2O are loc în mod continuu, odată cu creșterea temperaturii. În apa lichidă există fragmente cu structură tetraedrică, dar și asociații cu structuri mai compacte care, în echilibru cu structura mai afănată, explică creșterea abruptă a densității la topire (la 0°C), urmată de o creștere mai lentă a densității (până la 4°C) când este atins un maxim. Peste această temperatură, densitatea scade monoton. În cazul apei nu se poate vorbi de existența unor polimeri propriu-ziși, căci fiecare moleculă de apă tinde să se înconjoare tetraedric cu alte molecule de apă. În apa lichidă se formează asociații de două până la șase molecule de apă, care însă există individual numai un timp foarte scurt. Aceste asociații de molecule de apă se desfac și se refac neconținut, astfel încât, statistic, numărul total de molecule asociate, dintr-o cantitate dată de apă, rămâne constant, la aceeași temperatură.

Odată cu creșterea temperaturii, la topirea gheții se rup brusc cca. 15 % din legăturile de hidrogen din cristalul de gheață, la 40°C în apa lichidă se desfac în jur de jumătate din legături, iar în apa în stare de vapori sunt desfăcute toate legăturile de hidrogen.

Structura moleculei de apă în stare gazoasă:

Apa în stare gazoasă este formată din molecule neasociate prin legături de hidrogen, ceea ce corespunde unei mase moleculare $M = 18,02$. La temperaturi puțin mai mici de 100°C , mai pot exista asociații moleculare între moleculele de apă în stare de vapori, ceea ce corespunde unei mase moleculare $M = 18,31$. La presiuni ridicate, densitatea vaporilor de apă poate crește substanțial; acest comportament se explică prin faptul că presiunea favorizează asocierea moleculelor, asociere care dispare însă rapid, odată cu creșterea temperaturii.

Datorită fenomenului de asociație moleculară, apa prezintă o serie de anomalii ale proprietăților fizice (vezi paragraful IX.3).

2. Apa pură

Până prin secolul XVIII, apa a fost considerată ca un element de sine stătător. *N. Cavendish* (1781) a arătat că apa se formează prin combinarea explozivă a hidrogenului cu oxigenul. În anul 1783, *A.L. Lavoisier* a realizat pentru prima dată sinteza cantitativă a apei precum și descompunerea ei la trecerea vaporilor săi peste un fier înroșit. Prin experimentele lor, *G. Monge* (1786), *J.J. Berzelius* și *P.L. Dulong* (1820) determină compoziția în greutate a apei, în timp ce compoziția în volume a fost stabilită de *J.L. Gay Lussac* și *A. von Humboldt* (1805).

Datorită faptului că în natură există trei specii de izotopi ai hidrogenului și trei ai oxigenului, respectiv:

^1H = Hidrogen (hidrogen ușor), ^2H = Deuteriu (hidrogen greu) și ^3H = Tritiu
 ^{16}O , ^{17}O și ^{18}O ,

prin combinarea lor au rezultat 18 specii de molecule de apă, molecule ce se regăsesc în apele naturale.

Dintre toate tipurile de molecule de apă, predomină specia care are formula H_2O (apa obișnuită), cu compoziția masică $\text{H}:\text{O} = 1:8$, respectiv 11,1 % H_2 și 88,9 % O_2 . În apa naturală există și speciile D_2O (apă grea) și HDO (apă mixtă), deoarece fracția molară a deuteriului în hidrogenul natural este practic constantă și egală cu $1 / 6000$, în timp ce a tritiului este numai $4 \cdot 10^{-15}$. După cum se vede din Tabelul IX.1, apa grea D_2^{16}O are proprietăți care diferă de cele ale apei obișnuite H_2O . Apa naturală conține circa 0,15 % apă grea.

În natură nu există apă pură datorită proprietăților ei de a dizolva gaze, lichide și solide existente în mediul înconjurător. Apa pură se poate obține numai în laborator prin metode speciale, respectiv prin congelare sau prin distilarea repetată a apei naturale, în condiții în care să nu poată dizolva gaze din aer sau substanțe solide din recipientele în care este conservată (vasele de sticlă impurifică apa deoarece cedează ioni HO^- proveniți din silicatul de sodiu). Deoarece apa distilată conține dioxid de carbon (în cantități variabile) rezultă că ea prezintă o conductibilitate electrică de $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ și un $\text{pH} \approx 6$. Pentru măsurătorile de conductibilitate se utilizează apa de conductivitate; această apă se obține prin distilarea alternativă pe un amestec de permanganat de potasiu, acid sulfuric și apă de barită, folosind o aparatură specială confecționată din platină sau cuarț. Apa de conductivitate se păstrează în vase speciale de argint sau cuarț pentru a nu fi impurificată.

Apa pură poate fi obținută și prin sinteză, direct din elemente, respectiv plecând de la un amestec de două volume de hidrogen și unul de oxigen (gaz detonant) pe catalizatori de Pt, Pd, Ag etc. Apa pură prezintă anumite proprietăți fizico – chimice, proprietăți care sunt determinate în principal de structura moleculei de apă și de legăturile intermoleculare.

3. Proprietăți fizice ale apei

Apa pură, în condiții normale de temperatură și presiune, este un lichid incolor, inodor și insipid. Deoarece în stare solidă și lichidă moleculele de apă sunt asociate prin legături de hidrogen, existența acestora face ca apa să prezinte unele proprietăți anormale în raport cu masa moleculară. Cele mai importante caracteristici fizice ale apei pure sunt prezentate în Tabelul IX.1.

Anumite proprietăți fizice ale apei pure servesc pentru definirea unor mărimi fizice fundamentale, cum ar fi: unitatea de temperatură ($^{\circ}\text{C}$ și K), caloria, unitatea de masă (kg) etc. Principalele proprietăți fizice sunt trecute în revistă în cele ce urmează.

Tabelul IX.1. Constante fizice ale apei obișnuite (H₂O) și ale apei grele (D₂O)

Proprietatea fizică		Unități de măsură	Valoarea ei	
			H ₂ O	D ₂ O
Temperatura de topire, T _t		K	273,15 K (0 °C)	276,96
Temperatura de fierbere, T _f		K	373,15 K (100 °C)	374,58
Densitatea, ρ	- la 273,15 K (0 °C)	g / cm ³	0,9168 (apa solidă)	-
	- la 273,15 K (0 °C)	g / cm ³	0,9998 (apa lichidă)	-
	- la 277,15 K (4 °C)	g / cm ³	1,0000	-
	- la 293,15 K (20 °C)	g / cm ³	0,99823	1,1056
Temperatura densității maxime, la 4 °C		K	277,15	284,76
Presiunea de vapori, la 373,15 K (100 °C)		atm	1,000	-
Constante critice	temperatura critică	K	647,15 (374 °C)	-
	presiunea critică	atm	218,5	-
	volumul molar critic	cm ³	57	-
Căldura specifică, la 288,15 K (15 °C)		kJ / kg·grd	4,18	-
Căldura de topire, la 273,15 K (0 °C) și 1 atm		kJ / kg	6028	6321
Căldura de vaporizare, la 298,15 K (25 °C)		kJ / mol	43,869	44,9576
Entalpia liberă de formare, Δ _f G ₂₉₈ ⁰	apa lichidă	kJ / mol	- 237,27	-
	apa gazoasă	kJ / mol	- 228,65	-
Constanta dielectrică, ε, la 293,15 K (20 °C)		-	80,35	79,75
Conductivitatea, λ, la 293,15 K (20 °C)		Ω ⁻¹ cm ⁻¹	4 · 10 ⁻⁸	-
Momentul electric, μ		D	1,85	-
Energia de disociere (energia de ionizare), H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻		kJ / mol	492,8	-
Produsul ionic, K _w , la 298,15 K (25 °C)		(mol / ℓ) ²	1·10 ⁻¹⁴	0,16·10 ⁻¹⁴
Tensiunea superficială, σ, la 293,15 K (20 °C)		N / m	72,53 · 10 ⁻³	-

În condițiile date de temperatură și de presiune, apa există în una din cele trei stări de agregare: solidă (gheață), lichidă sau gazoasă (vapori), după cum se prezintă în diagrama de faze (vezi diagrama de faze a apei la cap.VI.1, Fig.VI.1). Există un singur punct în care coexistă cele trei faze (S, L, G), numit punctul triplu al apei, la + 0,01 °C și 4,6 torr.

Așa cum s-a arătat anterior, datorită fenomenului de asociație moleculară prin punți de hidrogen, apa prezintă o serie de anomalii ale proprietăților fizice, după cum urmează:

a) Punctul de topire:

***Punctul de topire** este temperatura fixă la care o substanță solidă cristalizată pură, prin încălzire, se transformă brusc în lichid.*

Punctul de topire variază puțin cu presiunea; prin urmare nu este necesar să se indice presiunea decât atunci când aceasta este mult diferită de presiunea atmosferică. Punctul de topire al gheții este la temperatura $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T = 273,15\text{ K}$).

b) Punctul de fierbere:

***Punctul de fierbere** este temperatura la care presiunea de vapori a unei substanțe este egală cu o anumită presiune indicată. Punctul de fierbere normal este temperatura de vaporizare a unui lichid la presiunea de $760\text{ torr} = 1\text{ atm}$.*

Pentru apă, punctul de fierbere normal este la $t = +100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T = 373,15\text{ K}$).

Punctele de topire și de fierbere ale apei au valori anormal de ridicate, comparativ cu hidrurile elementelor vecine din Sistemul Periodic (Tabelul IX.2).

Apa este un lichid la temperatura obișnuită, în timp ce hidrurile elementelor vecine sunt gazoase, după cum se poate observa din Tabelul IX.2.

Tabelul IX.2. Punctele de topire (t_t) și de fierbere (t_f) ale unor hidruri

	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
t_t ($^{\circ}\text{C}$)	- 184	- 78	0	- 83	- 185	- 133	- 85	- 115
t_f ($^{\circ}\text{C}$)	- 164	- 33	+ 100	+ 19,5	- 112	- 87	- 61	- 85

c) Punctul de solidificare:

***Punctul de solidificare** este temperatura fixă la care un lichid devine solid.*

Pentru substanțele pure, punctul de solidificare este egal cu punctul de topire. Pentru apă, punctul de solidificare este la $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T = 273,16\text{ K}$).

d) Densitatea:

***Densitatea** unui material omogen se definește ca fiind masa conținută în unitatea de volum.*

Densitatea unui lichid variază cu presiunea p și temperatura T ; la lichide variația este atât de mică încât se poate considera practic constantă.

Pentru apă, masa 1 dm^3 la $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ este de 1 kilogram, deci la această temperatură, densitatea este maximă și egală cu unitatea. Densitatea apei nu descrește monoton cu

temperatura, ca la celelalte lichide, ci întâi crește, de la 0 °C la 4 °C și apoi scade (Tabelul IX.3).

Tabelul IX.3. Variația densității apei cu temperatura

t (°C)	0	4	10	20	30	60	100
ρ (kg/m ³)	999,8	1000	999,7	998,2	995,7	983,2	958,4

Gheața, la 0 °C, are o densitate de 0,9998 g / cm³. La înghețarea apei are loc o scădere bruscă a densității, respectiv o creștere a volumului său cu cca. 10 %, astfel că gheața este mai ușoară decât apa, plutind pe suprafața apei.

Această anomalie a densității apei are influențe mari asupra climei și ecosistemului, respectiv asupra vieții animalelor și plantelor (în special a viețuitoarelor subacvatice). Apele îngheață doar la suprafață, formând un strat protector sub care temperatura apei se menține la + 4 °C; aceasta permite viețuitoarelor subacvatice să-și continue existența și în perioada de iarnă.

e) Viscositatea:

Viscozitatea este proprietatea lichidelor de a se opune deformării lor prin existența unor eforturi unitare tangențiale (vezi Cap. XI.2.3).

Într-un lichid aflat în stare de repaus, între particulele sale se manifestă interacțiuni reciproce. Aceste acțiuni se exercită perpendicular pe planul de separație, și nu tangențial.

Dacă lichidul este în mișcare, deformațiile sunt însoțite de rezistențe tangențiale, care tind să frâneze mișcarea lichidului. Această proprietate poate fi caracterizată printr-un coeficient de viscozitate dinamică (η) și un coeficient de viscozitate cinematică (ν), între aceste mărimi existând relația:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{IX.1})$$

Coeficientul de viscozitate dinamică (η) se măsoară în (Pa · s) sau în Poise (P) (1P = 0,1 Pa · s) și variază cu temperatura, scăzând când temperatura crește.

În Tabelul IX.4 se prezintă valorile coeficientului de viscozitate dinamică pentru apă, funcție de temperatură.

Tabelul IX.4. Variația coeficientului de vâscozitate dinamică cu temperatura

η (P)	0,01792	0,01519	0,01308	0,00801	0,00549	0,00406	0,00317	0,00284
t (°C)	0	5	10	30	50	70	90	100

f) Presiunea de vapori:

Presiunea de vapori este valoarea presiunii la care un gaz coexistă cu un lichid, la o anumită temperatură (vezi Cap. IV.2).

Prin termenul “vapori” se înțelege un gaz sub temperatura sa critică.

Presiunea de vapori este independentă de volumul recipientului în care se află substanța. Vaporii în echilibru cu lichidul se numesc *saturați*.

Presiunea de vapori variază cu temperatura. La temperatură constantă, presiunea de vapori rămâne constantă. Astfel, pentru apă, presiunea de vapori este de aproximativ 4 torr la 0 °C, iar la 100 °C este egală cu presiunea atmosferică (vezi Tabelul IX.5).

Tabelul IX.5. Variația presiunii de vapori (p_{vap}) a apei cu temperatura

t		p_{vap}	t		p_{vap}
°C	K		°C	K	atm
– 10	263	2,15	100	373	1,00
0	273	4,68	120	393	1,96
10	283	9,20	150	423	4,70
20	293	17,50	200	473	15,30
30	303	31,10	250	523	39,30
40	313	55,10	300	573	84,40
60	333	149,20	350	623	176,30
80	353	355,10	374	647	217,00
100	373	760,00			

g) Tensiunea superficială:

Tensiunea superficială a unui lichid este forța de atracție (în dyne) ce acționează perpendicular pe o lungime de 1 cm pe suprafața de separație dintre lichidul respectiv și aer (vezi Cap. IV.2).

Tensiune interfacială este o tensiune superficială care se manifestă pe suprafața de separație dintre două lichide nemiscibile sau parțial miscibile. Aceasta este, în general, mai mică decât cea mai mare dintre tensiunile superficiale ale celor două lichide.

Tensiunea superficială a apei ($\sigma = 72,53 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}$) este considerabil mai mare decât a celorlalte lichide. Aceasta face ca apa pură să aibă o putere de udare și de spălare scăzută. Pentru a micșora tensiunea superficială a apei se folosesc substanțe speciale numite agenți activi de suprafață sau substanțe tensioactive (de ex.: săpunuri, detergenți etc.). Soluțiile apoase ale acestor substanțe prezintă o putere de udare și de spălare mare datorită proprietății moleculelor de agent activ de a se adsorbi pe particulele insolubile lichide (de grăsimi) sau solide (de praf), aderente la suprafețele solide (piele, materiale textile etc.). Astfel, aceste impurități se solubilizează în apă, fiind îndepărtate de pe suprafața solidă.

h) Capilaritatea:

Capilaritatea este o consecință a tensiunii superficiale și a adeziunii, fiind proprietatea lichidelor de a se abate de la principiul vaselor comunicante în spațiile capilare (foarte mici).

Atunci când forțele de adeziune dintre moleculele lichidului și cele ale solidului sunt mai mari decât forțele de atracție moleculară dintre moleculele lichidului, se formează un menisc concav spre exterior și se spune că lichidul udă suprafața solidă (de ex.: apa udă sticla). În cazul când raportul dintre forțele de mai sus este invers, se formează un menisc convex și se spune că lichidul nu udă suprafața solidă (de ex.: mercurul nu udă sticla) (Fig. IX.3).

Natura celor două elemente care vin în contact influențează fenomenul de udare a unei suprafețe solide. Apa udă sticla curată și fibrele de bumbac, dar nu udă sticla acoperită cu un strat subțire de grăsime, nici parafina și nici masele plastice.

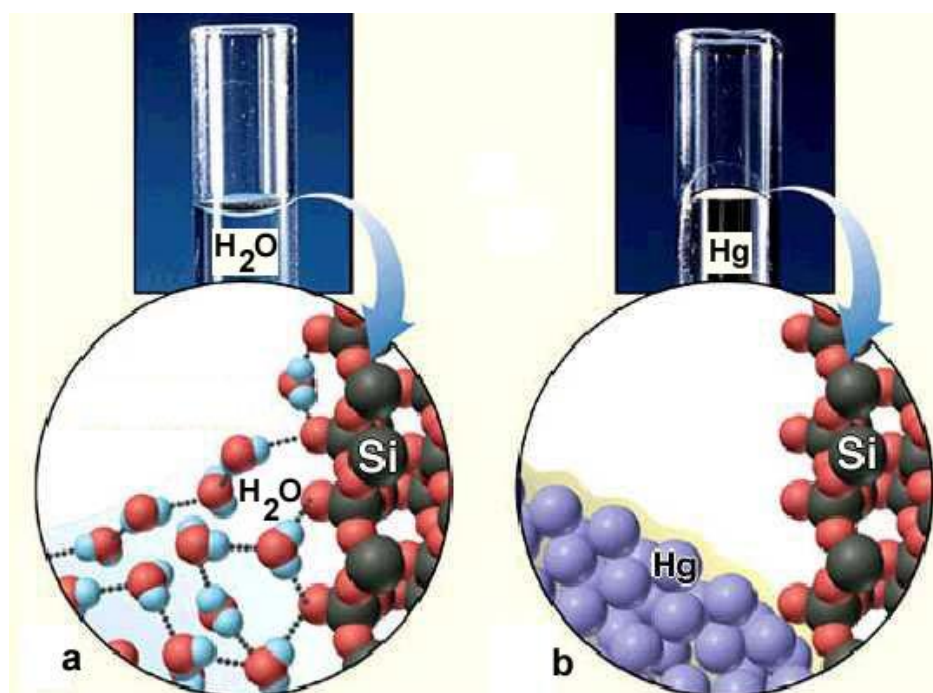
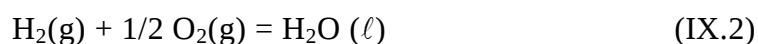


Figura IX.3. Fenomenul de capilaritate la: a) apă; b) mercur

i) Entalpia de formare:

Entalpia de formare este entalpia de reacție la formarea unui mol de substanță din elementele componente ($\Delta_f H$) (vezi Cap. V.5.1.1).

Entalpia de formare a apei în stare lichidă este cantitatea de căldură care se degajă la formarea din elemente a unui mol de apă în stare lichidă:



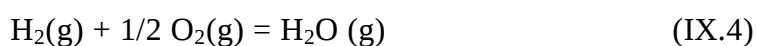
pentru care $\Delta_f H = -68,32 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Entalpia de formare a apei în stare de vapori se calculează prin adunarea entalpiei de formare a apei lichide cu căldura molară de vaporizare a apei, la 1 atm și 25 °C:



pentru care $\Delta H_{\text{vap}} = 10,52 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Însumând, se obține:



$$\Delta_f H_{298}^0 = -57,80 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

j) Entalpia liberă (standard) de formare:

Entalpia liberă de formare a unei substanțe este o proprietate extensivă care depinde de temperatură; de obicei se determină entalpia liberă standard de formare la $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (298 K) ($\Delta_f G^0_{298}$) (vezi Cap. V.6.3).

În cazul apei lichide, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, entalpia liberă standard de formare este:

$$\Delta_f G^0_{298} = -56,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

iar pentru apa în stare de vapori, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, este:

$$\Delta_f G^0_{298} = -54,64 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

k) Entropia:

Entropia (S) este o funcție termodinamică de stare prin care se exprimă tendința sistemelor de a evolua spontan spre starea cea mai probabilă (vezi Cap. V.6.2).

Pentru apa în stare lichidă, entropia la $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (298 K) și 1 atm, este $S_{298}^0 = 16,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ iar pentru apa în stare de vapori $S_{298}^0 = 45,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

l) Entalpii ale transformărilor de fază:

La trecerea apei dintr-o stare de agregare la alta se consumă sau se eliberează energie, care se poate evalua sub forma entalpiilor de tranziție (de transformare) de fază (Fig. IX.4).

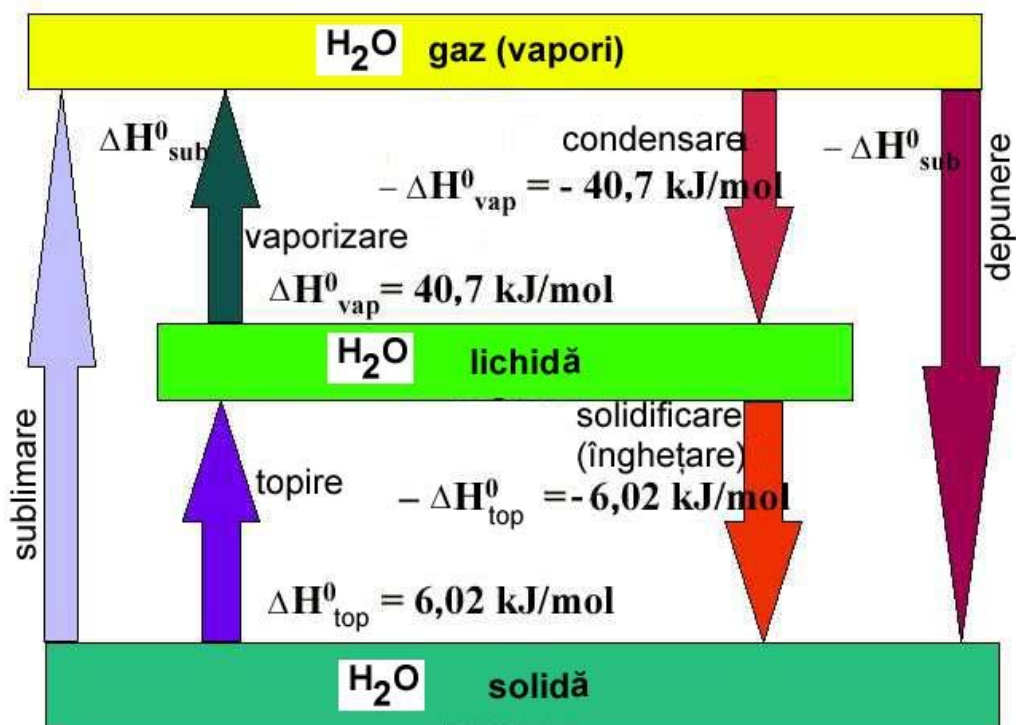


Figura IX.4. Tranziții de fază ale apei

m) Căldura de vaporizare a apei este anormal de mare (la + 100 °C și 1 atm, este de 2260,1 J/g) comparativ cu căldurile de vaporizare ale hidrurilor vecine din Sistemul Periodic.

n) Căldura de topire a apei este excepțional de mare (la 0 °C și 1 atm, este de 334,84 J/g), chiar comparată cu căldurile de topire ale metalelor.

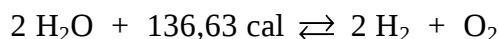
o) Capacitatea calorică (căldura specifică) a apei ($c_p = 75,34 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, la + 25 °C) este anormal de mare, comparativ cu ale altor hidruri covalente. Căldura necesară pentru a ridica cu un grad Celsius (de la + 14,5 °C la + 15,5 °C) temperatura unui gram de apă lichidă, constituie o unitate curentă de măsură a căldurii, numită calorie mică.

p) Constanta dielectrică a apei, anormal de mare ($\epsilon = 80,35$), face ca apa să aibă o putere mare de dizolvare a substanțelor ionice.

4. Proprietăți chimice ale apei

a) stabilitatea termică:

Apa este o substanță cu molecula foarte stabilă din punct de vedere termic. Ea poate fi descompusă prin disociație termică (la temperaturi de peste 1000 °C) sau cu ajutorul curentului electric (prin electroliză). Disocierea termică în elemente:



Începe la temperaturi de peste 1000 °C (la $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N / m}^2$), echilibrul fiind deplasat spre stânga până la temperaturi de cca. 3000 °C.

Echilibrul reacției de mai sus este deplasat spre dreapta până la temperaturi de ordinul miilor de grade, deoarece trebuie să se țină cont de faptul că, în paralel cu disocierea apei, la temperaturi de aproximativ 2000 °C are loc și disocierea O_2 iar la temperaturi mai mari de 2500 °C are loc și disocierea H_2 . Din această cauză apa nu se poate descompune termic total.

b) descompunerea și ionizarea apei:

Apa se poate descompune în elemente nu doar printr-un aport de energie chimică sau termică, ci și cu ajutorul energiei electrice. Astfel, prin electroliza apei se poate obține industrial H_2 și O_2 . Însă, datorită conductibilității electrice slabe, apa pură este greu de electrolizat. Prin urmare, în practica industrială, electroliza apei se poate face prin adaos de acid sau bază, la anod degajându-se oxigen și la catod hidrogen (vezi cap. VIII.2.4.3).

Apa este o substanță amfoteră, fiind în același timp și acid și bază. Apa pură este puțin disociată, conform reacției:

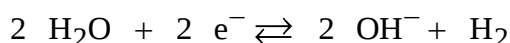


Această reacție de ionizare se datorește polarității puternice care produce polarizația moleculelor de apă. Reacția este reversibilă și deplasată mult spre stânga. La echilibru se poate aplica legea acțiunii maselor (vezi cap. VIII.1.1.3).

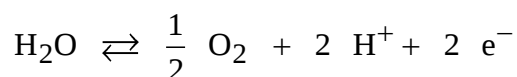
c) caracterul oxido – reducător al apei:

Apa participă într-un număr mare de reacții (de oxidare, reducere, hidroliză, adiție etc.), reacții în care poate avea atât caracter oxidant, cât și reducător în funcție de substanțele cu care reacționează:

- apa ca oxidant, reacționează la temperaturi obișnuite cu substanțe care prezintă afinitate față de oxigen și care au călduri de formare ale oxizilor sau hidroxizilor mai mari decât ale apei. Elementele sunt oxidate, iar în urma reacției rezultă H_2 . Cu cât afinitatea pentru oxigen a elementului este mai mare, cu atât temperatura la care se petrece reacția este mai mică. Caracterul oxidant al apei se poate explica prin echilibrul:



- apa ca reducător, reacționează cu substanțe care prezintă afinitate pentru hidrogen. Caracterul reducător al apei se poate explica prin echilibrul:

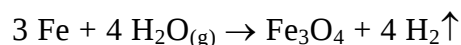
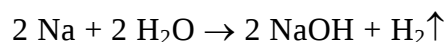


d) alte reacții ale apei:

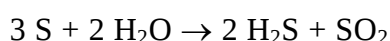
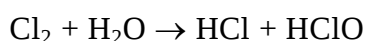
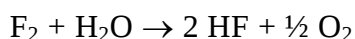
- apa hidrolizează sărurile (cu excepția celor provenite din acizi tari și baze tari), reacționează cu hidrurile, halogenurile, sulfurile, azoturile, fosfurile, carburile ionice;
- apa reacționează cu oxizii bazici și cu cei acizi formând hidroxizi și oxoacizi. De aici caracterul său amfoter.

În continuare se prezintă câteva exemple de reacții la care participă apa, ca reactiv chimic:

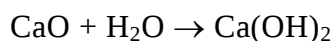
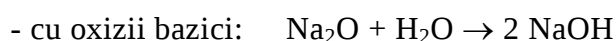
- reacția cu metalele (aflate înaintea hidrogenului în seria Volta), rezultând H_2 gazos:



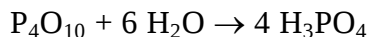
- reacția cu nemetalele: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$



- reacția cu oxizii, cu formarea de hidroxizi (baze) și acizi:

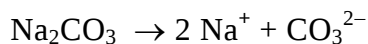


- cu oxizii acizi: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$

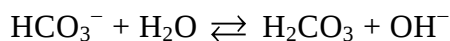


- reacția de hidroliză (vezi cap. VIII.1.1.5) cu formarea acizilor sau bazelor slabe din care provine sarea:

Ex.: - procesul de disociere în ioni a sării:



- procesele de hidroliză: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$



- ionul de Na^+ nu hidrolizează.

Se poate menționa și procesul de hidroliză a unor compuși organici (de ex.: esterii).

e) rolul de catalizator al apei:

Rolul catalitic al apei se manifestă în unele reacții chimice, mai ales când acestea au loc în fază gazoasă. Astfel, în prezența umidității, oxidul de carbon se combină cu oxigenul, sub influența unei scântei. De asemenea, doar în prezența umidității și a luminii pot reacționa clorul cu hidrogenul, iar acidul clorhidric poate fi disociat în elemente. Vaporii de apă catalizează reacția dintre hidrogenul sulfurat și oxizii de azot sau dioxidul de sulf, fotoliza hidracizilor, reacția halogenilor cu oxigenul, combustia sulfurii de carbon etc.

f) apa ca solvent:

Dintre toți solvenții utilizați în tehnică sau care acționează în natură, apa este prin excelență cel mai important. Apa dizolvă electroliții (acizi, baze și săruri), formând soluții în care acești compuși sunt ionizați. De asemenea, apa dizolvă numeroase substanțe, atât anorganice cât și organice, care conțin atomi capabili de a forma legături de hidrogen cu moleculele H_2O .

Numeroase reacții au loc în soluție apoasă. Printre acestea au o deosebită însemnătate reacțiile biochimice din organismele vii, care la un loc constituie viața !

Solubilitatea se datorește formării unor legături slabe între moleculele substanței dizolvate și ale solventului. În termeni generali, fenomenul se numește *solvatare*, iar în particular, când solventul este apa, *hidratare*. Hidratarea se datorește fie formării unor legături de hidrogen, în cazul substanțelor neionizate, fie unor atracții ion ÷ dipol, când substanța dizolvată este compusă din ioni.

Datorită faptului că apa are o constantă dielectrică mare, în soluțiile compușilor ionici, ionii de semn contrar rămân, într-o mare măsură, despărțiți (nu formează perechi sau asociații de ioni). Acesta nu este însă singurul factor care determină solubilitatea mare a electroliților în apă: ea este influențată de puterea mare a apei de a solvata ionii. Fiecare ion

se înconjoară de o atmosferă de molecule de apă; moleculele apei, datorită momentului lor electric ($\mu = 1,84 \text{ D}$) sunt orientate, în cazul cationilor, cu oxigenul (polul negativ) spre ion, iar în cazul anionilor cu un atom de hidrogen spre ion. În aceste interacțiuni solut ÷ solvent, se degajă *călduri de hidratare* considerabile, de același ordin de mărime cu energiile de rețea.

Un ion se solvatează cu atât mai puternic (numărul de molecule legate și căldura degajată sunt cu atât mai mari) cu cât volumul ionului este mai mic și sarcina electrică mai mare (Tabelul IX.6). Numărul de molecule de apă, legate de fiecare ion dizolvat, poate fi evaluat cu oarecare aproximație din experiențele de transport al ionilor la electroliză.

Tabelul IX.6. Numărul de molecule de apă legate de un ion

cation								anion		
Li^+	Na^+	K^+	Ba^{2+}	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Cl^-	Br^-	I^-
13	8	4	4	14	10	8	4	2	2	3

Cea mai mare parte din substanțe formează cu apa **hidrați**. Aceștia se grupează în: hidrați ai electroliților, hidrați ai gazelor și hidrați ai unor compuși macromoleculari. Primii sunt stabili în stare solidă, au compoziție bine definită și o rețea diferită de cea a substanței anhidre (prin îndepărtarea apei se distruge rețeaua cristalină). Al treilea tip de hidrați includ apa în interstițiile rețelei, care se poate îndepărta sau se poate reintroduce, fără să se producă modificări ale rețelei.

După stabilitatea moleculelor de cristalohidrați, se deosebesc:

- **substanțe efluorescente**, respectiv hidrații care în aer pierd apa de cristalizare (de ex.: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ etc.).
- **substanțe higroscopice**, care în aer absorb vapori de apă, trecând în cristalohidrați (de ex.: $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ etc.).
- **substanțe delicvescente**, care absorb apa din atmosferă până la dizolvarea lor, cu formarea de soluții (de ex.: $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ etc.).

Formarea de hidrați este un proces exoterm. Variația entalpiei la formarea unui mol de hidrat din compusul anhidru și apa lichidă se numește căldură de hidratare.

5. Apa naturală

Apa naturală se găsește în natură într-o continuă transformare, trecând dintr-o stare de agregare în alta în cadrul unui proces complex numit circuitul apei în natură.

Sub influența căldurii solare, apa de suprafață trece sub formă de vapori atmosferici. Aici, printr-o scădere de temperatură, o parte din vapori condensează, căzând pe pământ sub formă de precipitații (apa meteorică). Ajunsă pe pământ, apa meteorică se infiltrează în scoarța terestră unde dizolvă o serie de săruri (carbonați și dicarbonați, sulfați, cloruri, fosfați, azotați, azotiți etc.), descompune silicații complecși (dizolvând o parte din acidul silicic sub formă coloidală sau ca silicat de sodiu sau potasiu) etc. Prin urmare, apa naturală (de suprafață și subterană) nu este o apă pură, compoziția sa variind cu natura petrografică a rocilor cu care vine în contact și cu aportul altor ape pe care eventual le primește.

Substanțele aflate în apa naturală sunt sub formă ionică sau moleculară, în stare dizolvată, coloidală sau sub formă de suspensii.

5.1. Caracteristicile apelor naturale

Apa pură, H_2O ($M = 18$), este o combinație chimică cu proprietăți fizico ÷ chimice particulare, după cum s-a arătat anterior. Apa naturală nu este niciodată chimic pură, ea conținând în general:

- gaze dizolvate (O_2 , N_2 , CO_2 , SO_2) care provin în principal din atmosferă (cu care apa este în contact) sau din reacții chimice (care au loc în apă);

- compuși organici sau anorganici (resturi vegetale, microorganisme, pulberi minerale, nisip etc.) aflați în suspensie în apă;

- cantități variabile de combinații chimice (organice sau anorganice) constituite în principal din săruri dizolvate, aflate în soluție apoasă sub formă de ioni: -

cationi: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , ...

- anioni: HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , ...

Din punct de vedere al compoziției chimice a apelor de suprafață trebuie să considerăm cel puțin două procese: apa în relație cu atmosfera și, respectiv, apa în relație cu mineralele și rocile.

În primul caz, la interfața (atmosferă ÷ apă), ploile antrenează (sau spală) particulele străine din atmosferă și le introduce în apele de suprafață. Așa sunt: o serie de gaze (N_2 , NO_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S , CO_2), pulberi minerale și organice aflate în suspensie în atmosferă etc.

În al doilea caz, la interfața (apă ÷ litosferă), are loc dizolvarea mineralelor și rocilor de către ape. Aceasta depinde de mai mulți factori, cum ar fi: natura rocilor și mineralelor, suprafața de contact (granulometria și porozitatea rocilor), timpul de contact și temperatura. În unele situații, o serie de minerale (cum ar fi clorurile alcaline, calcarul, gipsul etc.) se dizolvă în apă fără intervenția unor reacții chimice, iar altele se dizolvă în urma unor procese mai complexe cum sunt: hidroliza, hidratarea, oxido - reducerea, activitatea microorganismelor etc.

Un conținut mai mare al apelor curgătoare în anumite substanțe constituie indicii siguri că aceste ape au străbătut roci bogate în substanțele respective.

Datorită prezenței luminii solare precum și a substanțelor necesare vieții, ecosistemul acvatic este considerat ca o unitate de mediu în care există o comunitate biologică. Aici se produc, se consumă și se descompun organismele vii. În ciclul rocilor și a mediului viu, apa este considerată ca reactiv chimic, solvent și mijloc de transport. În fața pericolului care amenință apele precum și ecosistemele, se poate spune că apele naturale, la fel ca și atmosfera, sunt foarte sensibile la poluarea produsă de om.

5.1.1. Interacții apă ÷ atmosferă

Atmosfera este învelișul gazos al biosferei. În atmosferă există vapori de apă în concentrații care variază cu temperatura și presiunea. Aceștia provin, în majoritatea cazurilor, din evaporarea mărilor și oceanelor și, în mai mică parte, din evaporarea ghețarilor.

Conținutul în vapori de apă din atmosferă se exprimă prin umiditatea aerului, distingându-se următoarele tipuri de umiditate:

- **umiditatea maximă** – ea reprezintă cantitatea cea mai mare de vapori de apă care poate fi conținută în aer la o anumită temperatură. Aceasta este egală cu presiunea de saturație a vaporilor de apă din aer, la o temperatură considerată.
- **umiditatea absolută** – ea reprezintă cantitatea de apă conținută efectiv în aer. Cantitățile de apă corespunzătoare umidității maxime și umidității absolute, se exprimă ca presiuni parțiale ale apei, în torr, sau ca grame de apă la m³ aer.
- **umiditatea relativă** – ea reprezintă raportul dintre umiditatea absolută și umiditatea maximă și se exprimă în procente.
- **punctul de rouă** – ea este umiditatea ce corespunde temperaturii la care, prin răcirea aerului, începe condensarea vaporilor de apă. La temperatura corespunzătoare punctului de rouă, aerul este saturat cu vapori de apă, aceștia având presiunea de saturație la acea temperatură.

Dintre toate elementele meteorologice, umiditatea aerului este unul din cele mai variabile. Umiditatea depinde de temperatură, de natura suprafeței terestre și de posibilitatea răspândirii vaporilor de apă în mediul respectiv, dar există și variații diurne a umezelii aerului. Variațiile anuale ale umidității aerului prezintă același mers ca și temperatura, respectiv valori minime iarna și maxime vara.

În timpul verii, umiditatea relativă este scăzută, în schimb conținutul absolut de vapori în atmosferă este de circa trei ori mai mare decât iarna. Umiditatea aerului restricționează difuzia poluanților și, deci, scăderea concentrației lor, împiedicând deplasarea particulelor poluante.

În condițiile de umiditate crescută este favorizată formarea ceții, care produce concentrarea impurităților. De asemenea, formarea ceții este determinată și de existența poluării. Într-o atmosferă poluată există particule în suspensie pe care vaporii de apă se condensează cu ușurință. Fenomenul se explică prin faptul că aceste particule (prin radiație) se răcesc mai repede decât aerul și devin nuclee de condensare chiar când temperatura aerului nu atinge punctul de rouă. În condițiile în care există un număr mare de nuclee de condensare, se poate produce ceață chiar și atunci când umiditatea nu atinge nivelul de 100 %. De exemplu, ceața poate să apară chiar și în cazul în care există 300 - 500 nuclee de condensare / cm^3 , la o umiditate de 70 %. Deoarece ceața ocupă straturile inferioare ale atmosferei, ea provoacă creșterea concentrației poluanților, devenind un factor activ în dinamica reacțiilor chimice din atmosferă.

Desfășurarea reacțiilor chimice și formarea compușilor chimici existenți în ploaie, ceață, zăpadă precum și a aerosolilor reprezintă un aspect foarte important din punctul de vedere al chimiei apelor.

Într-o atmosferă saturată în apă (cu o umiditate relativă de 100 %), prin condensarea pe aerosoli, se formează picături de ceață (10 - 50 μm diametru). Aceste picături de ceață absorb gaze (NO_x , SO_2 , NH_3 și HCl), fiind un mediu favorabil pentru oxidarea SO_2 la H_2SO_4 (care are efect coroziv !). În ceață, concentrația de apă lichidă este de ordinul 10 - 4 ℓ apă / m^3 aer, iar concentrațiile de ioni și de acizi sunt de 10 până la 50 de ori mai mari decât cele din ploi. Norii din atmosferă permit deplasarea unor volume importante de aer (transportând gazele și aerosolii pe distanțe importante), în timp ce picăturile de ceață sunt colectori importanți de substanțe poluante din aer și din apropierea solului.

În general, proporția crescută de vapori de apă în atmosferă reprezintă un factor agravant al poluării. În momentul apariției precipitațiilor este favorizată dizolvarea și spălarea impurităților din atmosferă și aducerea acestora pe sol. În general, ploaia realizează o spălare a atmosferei în principal de impurități gazoase, iar zăpada de impurități solide.

Din punct de vedere chimic, reacțiile de neutralizare a acizilor tari și reacțiile de oxidare stau la baza mecanismelor de transfer din fază gazoasă.

Se știe că atmosfera este un mediu oxidant. Numeroși compuși (de ex.: SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , NO , NO_2 , HNO_2 și HNO_3) se formează în urma unor reacții chimice de oxidare în prezența unor oxidanți existenți în atmosferă (de ex.: O_2 , H_2O_2 și O_3). Numeroase reacții sunt accelerate catalitic și induse fotochimic. În timp ce oxidarea NO_x la HNO_3 are loc mai ales în fază gazoasă, o parte semnificativă din oxidarea SO_2 se derulează în fază apoasă.

În continuare se vor prezenta câteva reacții importante care au loc în fază apoasă din atmosferă și la interfața gaz ÷ apă. Aerosolii existenți în atmosferă joacă un rol important în aceste procese, fiind nuclee de condensare ale fazei apoase.

Aerosolii:

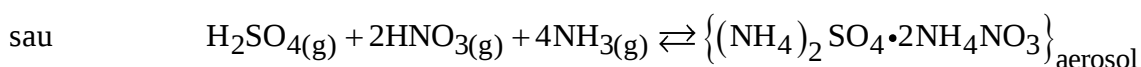
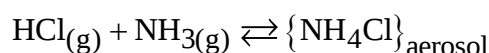
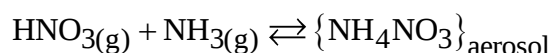
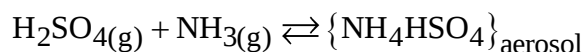
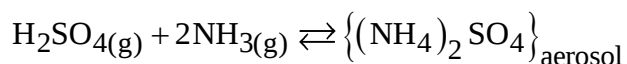
Aerosolii din atmosferă sunt nucleele de condensare importante pentru condensarea picăturilor de apă (din nori, ploaie, ceață) care există în atmosferă.

Aerosolii pot conține pe lângă poluanții gazoși și o cantitate importantă de compuși atmosferici care în final se depun sub formă de depozite umede sau uscate pe suprafața pământului. Dimensiunile particulelor constitutive sunt cuprinse între $0,01 \mu\text{m}$ și $100 \mu\text{m}$.

Se disting două tipuri de aerosoli: *aerosoli primari* care sunt compuși din particule de praf sau de fum, respectiv *aerosoli secundari* care sunt formați din elemente în fază gazoasă.

În aerosolii fini sunt prezenți compuși acizi și neutri (sulfatii de amoniu și azotații de amoniu), iar în aerosolii de dimensiuni mai mari, în general alcalini, se găsesc particule provenite din sol și din cenuși. De asemenea, în aerosoli mai pot exista metalele grele, numeroși compuși organici, hidrocarburi policiclice aromatice și alți compuși toxici (de ex. nitrofenoli).

Aerosolii (în fază gazoasă) se formează în atmosferă printr-o serie de reacții chimice în fază gazoasă. Așa sunt reacțiile dintre amoniac și acizii sulfuric și azotic:



Dacă umiditatea atmosferică este scăzută, atunci sărurile de amoniu din aerosolii atmosferici (cu diametre de $0,3 \div 1 \mu\text{m}$) se găsesc în formă solidă. Reacțiile de mai sus pot fi considerate ca reacții de precipitare ale compușilor din fază gazoasă, fiind reacții de echilibru

în fază gazoasă pentru care se pot stabili constantele de echilibru, dacă se cunosc presiunile parțiale ale reactanților. Aerosolii se formează relativ repede în condițiile în care produsul presiunilor parțiale ale reactanților este superior constantelor de echilibru (K_p), care sunt, la rândul lor, puternic influențate de temperatură.

În condițiile unei atmosfere cu umiditate ridicată, datorită fenomenului de deliquescentă, apar picături de ceață în urma transformării aerosolilor (formați în reacțiile de mai sus); acest fenomen se produce la o umiditate relativă de peste 75 % (la 5 °C). Pentru acești aerosoli lichizi se pot defini constante de echilibru care sunt influențate, de această dată, de umiditatea relativă.

Reacțiile chimice de formare a aerosolilor de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ și NH_4NO_3 în atmosferă sunt reacții acido - bazice în care amoniacul neutralizează acizii. Deoarece acidul sulfuric are o presiune de vapori foarte scăzută ($< 10^{-7}$ atm), el se găsește în atmosferă sub formă de particule lichide foarte fine care pot reacționa cu amoniacul și apa conform primei reacții de mai sus. În condițiile în care, în atmosferă se găsesc ambii acizi (acid sulfuric și acid azotic), atunci amoniacul neutralizează mai întâi acidul sulfuric și apoi acidul azotic. Astfel, dacă în atmosferă concentrațiile în amoniac și acid sulfuric sunt în relația: $[\text{NH}_3] < 2 [\text{SO}_4^{2-}]$, atunci faza lichidă devine acidă și formele predominante de aerosoli sunt formate din NH_4HSO_4 și H_2SO_4 . În caz contrar, dacă $[\text{NH}_3] > 2 [\text{SO}_4^{2-}]$, faza lichidă capătă caracter neutru.

5.1.2. Interacții apă ÷ litosferă

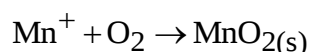
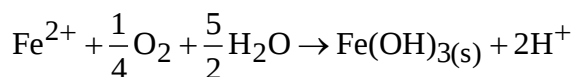
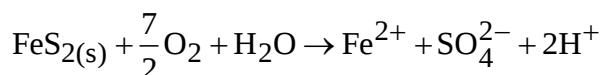
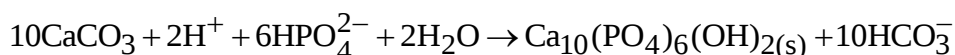
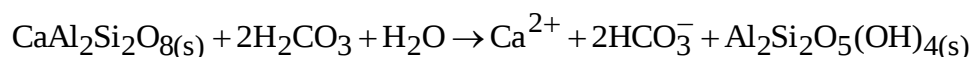
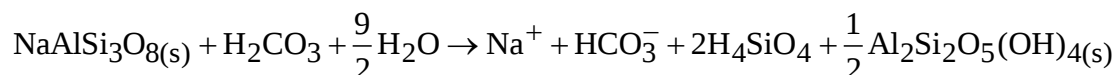
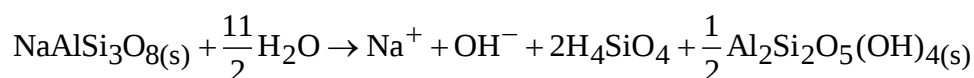
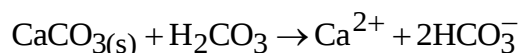
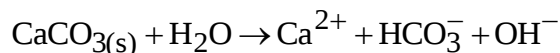
În mediu acvatic, toate procesele fizico - chimice și biochimice se produc la interfețele apă ÷ atmosferă ÷ litosferă. Prin urmare, un rol deosebit de important îl au reacțiile chimice și biochimice de la interfața apă ÷ sedimente, care determină compoziția apelor naturale.

Sedimentele joacă un rol foarte important în depozitarea și imobilizarea unor specii chimice (de ex.: metalele grele), dar și în reintroducerea lor în circuitul acvatic în funcție de o serie de condiții (pH, potențial redox etc.). În plus, sedimentele și materialele în suspensie asigură capacitatea de tamponare a pH-ului și a concentrației de metale grele. Sedimentele sunt formate din materiale insolubile solide minerale și organice, materiale care apar în urma eroziunii albiei și malurilor apelor, sau din substanțele produse prin metabolism la nivelul florei și faunei din mediul acvatic (detritus vegetal și animal).

Apele naturale au o compoziție variată care este determinată de o serie de procese fizico - chimice. Aceste procese și reacțiile chimice care au loc la interfața sedimente ÷ apă pot fi clasificate astfel:

- 1) reacții de dizolvare a unor specii chimice;
- 2) reacții de precipitare;
- 3) procese de adsorbție / absorbție / chemosorbție;
- 4) procese de schimb ionic;
- 5) procese de oxido - reducere;
- 6) reacții biochimice.

La interfața apă ÷ sedimente se produce o paletă largă de reacții. Cele mai întâlnite reacții care stau la baza proceselor de alterare, sunt următoarele:



În continuare sunt prezentate cele mai importante procese fizico - chimice și reacții chimice care au loc la interfața apă ÷ sedimente, în urma cărora, o mare parte din componenții acestor sedimente sunt trecuți în soluție.

1) Reacții de dizolvare:

a) Dizolvare simplă

În natură, sunt mai rare procesele care presupun o simplă dizolvare a mineralelor, fără o schimbare a proprietăților acestora sau fără participarea altor compuși existenți în ape.

Cuarțul este cel mai important mineral care se dizolvă în acest fel; la 25 °C solubilitatea lui este în jur de 6 mg / ℓ. Cele mai multe ape subterane conțin silice dizolvată în cantități mai

mari, deoarece cea mai mare parte din silicea apelor subterane și apoi a râurilor, a rezultat nu numai din dizolvarea cuarțului ci și din antrenarea mineralelor silicate și transformarea lor în argile.

De asemenea, mineralele de tipul NaCl și CaSO_4 pot suferi o dizolvare simplă. De exemplu, rata eroziunii mineralului de NaCl este în jur de $11 \text{ g} / \ell / \text{an}$, iar solubilitatea gipsului ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) și a anhidritului (CaSO_4) în apele de suprafață și subterane este de $2 - 3 \text{ g} / \ell / \text{an}$.

b) Dizolvarea prin hidratare

Hidratarea constă în pătrunderea apei în sistemul reticular al cristalelor, formându-se în acest mod compuși chimici cu un anumit număr de molecule de apă. De exemplu, hidratarea anhidritului CaSO_4 , când se formează gipsul $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sau hidratarea sulfatului de cupru incolor, CuSO_4 , cu formare de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de culoare albastră, hidratarea diferitelor minerale argiloase etc.

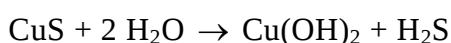
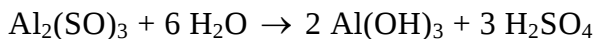
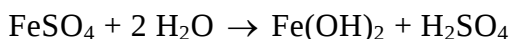
Sărurile hidratate prezintă o caracteristică importantă, respectiv faptul că numărul de molecule de apă poate să varieze în funcție de temperatură și de umiditatea atmosferică. Așa este cazul sulfatului de cupru și a boraxului:



Hidratarea are ca efect labilizarea mineralelor și deci dizolvarea acestora.

c) Dizolvarea prin hidroliză

Hidroliza este un alt proces chimic important prin care apa atacă o serie de minerale din roci. Sărurile provenite din acizi slabi cu baze tari, din acizi tari cu baze slabe sau din acizi slabi cu baze slabe, suferă fenomenul de hidroliză în urma căruia se formează compuși slab disociați, conform următoarelor reacții:



Procesele de hidroliză continuă până la atingerea echilibrelor respective, iar rezultatul final al hidrolizei este dizolvarea.

d) Dizolvarea datorită pH - ului

De obicei, apele naturale au un pH cu valori în jur de 7,0 ($\text{pH} = 6,5 - 8,5$).

Apele care conțin cantități mari de acizi humici, acid carbonic și hidrogen sulfurat, au un caracter acid și pot solubiliza rocile cu caracter alcalin, oxizi și carbonați. În schimb, apele care conțin cantități apreciabile de carbonați alcalini și alcalino - pământoși, (CaCO_3 , MgCO_3), au caracter alcalin și solubilizează rocile minerale acide (sulfați și azotați).

e) Dizolvarea sub influența bacteriilor

Prin descompunerea materiilor organice (în special vegetale) de către bacterii, rezultă acizi organici, care se întâlnesc adesea în apele de izvor.

2. Reacții de oxido – reducere:

La interfețele apă ÷ atmosferă și apă ÷ litosferă, în urma interacțiilor chimice care au loc, multe elemente își schimbă valența. Pentru starea de oxidare a sistemului atmosferă ÷ hidrosferă ÷ litosferă sunt importante cantitativ patru elemente și anume: carbonul, sulful, fierul și oxigenul. Celelalte elemente sunt prezente în concentrații atât de mici încât schimbările lor de valență sunt lipsite de importanță.

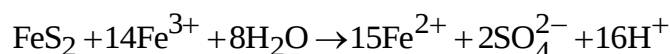
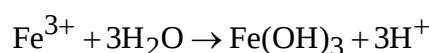
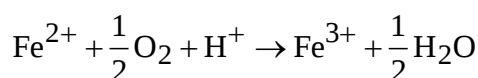
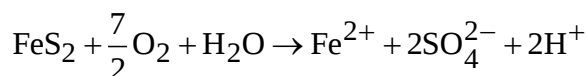
a) Oxidarea compușilor carbonului

Se consideră că, viteza totală pentru conversia carbonului în compuși săi este de circa $48 \cdot 10^{15}$ g / an. Deoarece masa carbonului din CO_2 atmosferic este de circa $690 \cdot 10^{15}$ g, rezultă că aproximativ 7 % din CO_2 atmosferic este convertit anual pe uscat în materie organică. Fotosinteza din mediul acvatic conduce la fixarea a aproximativ $25 \cdot 10^5$ g C / an, astfel că, anual, se fixează circa 11 % din CO_2 atmosferic. Dacă din acest carbon nu s-ar întoarce în atmosferă nici un gram, atunci întregul rezervor de carbon al atmosferei ar fi epuizat în 9 ani, la viteza actuală de consum ! Din fericire, un astfel de eveniment este imposibil, deoarece viteza cu care are loc fotosinteza descrește rapid cu scăderea concentrației în CO_2 atmosferic și o parte din CO_2 este reîmprospătat în oceane, mări etc. Specialiștii, prin calculele lor, au demonstrat că viteza de transfer a carbonului din atmosferă în biosferă este foarte rapidă. Prin urmare, sistemul trebuie întotdeauna să funcționeze aproape de stadiul de compensare a proceselor, astfel ca viteza de fixare a carbonului să fie cvasiegală cu retrocedarea de CO_2 de către materiile organice spre atmosferă.

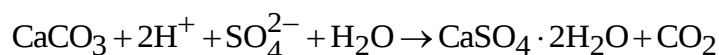
b) Oxidarea sulfului

Sulful din scoarța terestră se găsește sub formă de sulfați și sulfuri în cantități aproape egale. Astfel, gipsul și anhidritul sunt cei mai importanți sulfați, iar pirita este cea mai

abundentă sulfură. În timpul alterării, în prezența apei, gipsul și anhidritul se dizolvă, în timp ce pirita și alte sulfuri de fier sunt aproape întotdeauna oxidate, Fe^{2+} trecând în Fe^{3+} , iar S_2^{2-} în SO_4^{2-} . Oxidarea piritei are loc conform ecuațiilor:



În timpul acestui proces sunt eliberați ioni de hidrogen care atacă o serie de minerale existente în zonă. Dacă sunt prezenți carbonați, aceștia tind să neutralizeze acidul sulfuric:



În terenurile silicate, H_2SO_4 reacționează ca și H_2CO_3 punând în libertate ioni Na^+ , K^+ , Ca^{2+} și Mg^{2+} , care provin mai ales din feldspați și mineralele feromagneziene.

În apele subterane, la temperatura și pH-ul normal, se produce oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} în soluție; procesul este complet în decursul de câteva ore sau zile, oxidarea bacteriană fiind de importanță minoră comparativ cu oxidarea anorganică a Fe^{2+} .

c) Oxidarea fierului divalent

În urma atacului H_2CO_3 și H_2SO_4 asupra unor minerale sunt puși în libertate ioni feroși (Fe^{2+}). Majoritatea ionilor feroși se oxidează trecând în ioni ferici (Fe^{3+}), care precipită apoi, în mare măsură, sub formă de hidroxid feric. Chiar în soluri puternic oxidate, doar o mică fracțiune din Fe^{3+} este îndepărtat în soluție; în schimb în solurile unde predomină condiții reducătoare se poate ca Fe^{2+} să nu fie oxidat la Fe^{3+} și cantități relativ mari de Fe^{2+} pot fi îndepărtate prin apele subterane, fiind semnalate și concentrații de până la 50 mg Fe^{2+} / ℓ .

3. Adsorbția și schimbul ionic:

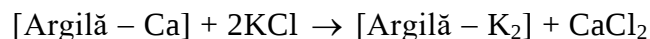
La interfața apă ÷ litosferă se pot produce următoarele fenomene:

- adsorbția ionilor minerali de către substanțele coloidale în suspensie sau depuse;
- schimbul ionic dintre soluția apoasă și rocile de contact.

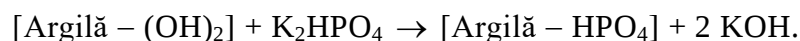
Particulele coloidale din apă (formate în principal din humus și minerale argiloase) adsorb la suprafața lor cationii K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} și respectiv anionii Cl^- , SO_4^{2-} ,

PO_4^{3-} etc. Aceleași procese se produc și în particulele coloidale de la suprafața solului, care au acțiune fertilizantă, reținând ionii minerali în stratul necesar dezvoltării plantelor.

Dintre toate materiile adsorbante, argilele, humusul și turbele posedă o capacitate ridicată de a schimba ionii lor cu ionii din ape. Astfel, când apa traversează roci argiloase, ionii de calciu sunt reținuți de către argile, în schimbul ionilor de sodiu care sunt eliberați în apă. În cazul în care apele sunt mai bogate în săruri de amoniu, iar argilele mai bogate în calcar, argilele rețin ionii de amoniu și eliberează în apă ionii de calciu. Aceleași fenomene pot avea loc și atunci când apele sunt bogate în ioni de potasiu:



Ca o consecință a schimbului ionic este și faptul că atunci când apa de mare inundă terenuri calcaroase, acestea din urmă se vor decalcifica. În cazul anionilor, o argilă bazică poate schimba anionii conducând la o creștere a alcalinității apei:



4. Capacitatea de tamponare a apelor naturale:

Reacțiile prin care se formează și se stabilește compoziția sedimentelor precum și cele care au loc la interfața sedimente ÷ apă, pot regla și tampona compoziția fazei apoase. Se poate afirma că puterea de tamponare în apele naturale este semnificativă, reprezentând capacitatea sistemului de a-și menține compoziția constantă. Puterea de tamponare a apelor naturale este determinată de CO_2 din atmosferă, de ionii HCO_3^- și CO_3^{2-} dizolvați în apă, de CaCO_3 și o serie de minerale cum ar fi dolomita și alumino - silicații, care determină compoziția chimică minerală a acestor ape.

5. Echilibrul dioxidului de carbon și a carbonaților în apele naturale:

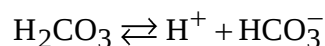
În ape, dioxidul de carbon se poate afla în stare liberă sau combinat, în funcție de pH și de elementele de salifiere.

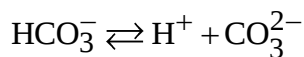
Dioxidul de carbon în stare liberă se află dizolvat fizic în ape și, la o anumită temperatură, cantitatea dizolvată este proporțională cu presiunea parțială a acestuia în aerul atmosferic, aflat deasupra sursei de apă. De exemplu, în apa pură, la 20 °C și la o presiune egală cu 1 atm, solubilitatea CO_2 este de $0,9 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ soluție.

Prin reacție cu apă, dioxidul de carbon formează acidul carbonic:

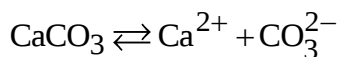


Acest acid se disociază în două trepte, în funcție de pH-ul apei:

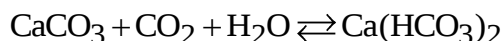




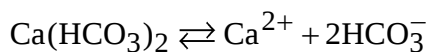
Ionii carbonat (CO_3^{2-}) și dicarbonat (HCO_3^-) se combină cu ionii metalici din ape pentru a forma sărurile corespunzătoare. Un rol deosebit în aceste reacții îl joacă ionii de calciu (Ca^{2+}) și de magneziu (Mg^{2+}), care se află în apele naturale, în concentrații importante. Carbonatul de calciu CaCO_3 , practic insolubil în apă, se află în echilibru cu ionii săi din soluție:



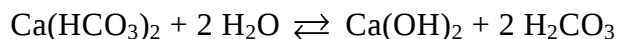
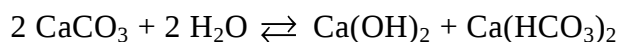
sau se poate solubiliza pe seama dioxidului de carbon:



De asemenea, dicarbonatul de calciu solubil și ușor dissociabil se află în echilibru cu fracțiunea disociată:



Pe de altă parte, atât carbonatul cât și dicarbonatul de calciu sunt săruri care hidrolizează:



În urma reacțiilor prezentate și care se produc în apă, se poate afirma că dioxidul de carbon se află sub diferite forme:

- *dioxidul de carbon agresiv*: el este acea cantitate de dioxid de carbon aflat în stare moleculară, dizolvat în apă și care dacă este în contact cu carbonatul de calciu solid, intră în reacție pentru a-l dizolva;
- *dioxidul de carbon echilibrat*: este cantitatea de dioxid de carbon aflată în acidul carbonic, necesară pentru a împiedica disocierea dicarbonaților în precipitarea lor sub formă de carbonați neutri;
- *dioxidul de carbon semicombinat*: este dioxidul de carbon legat în dicarbonați, practic dissociabili;
- *dioxidul de carbon combinat*: oricât de greu solubili ar fi unii carbonați, o mică cantitate din aceștia se dizolvă în apă. Dioxidul de carbon combinat este acela legat în fracțiunea de carbonați dizolvați.

În funcție de pH-ul apei, calciul se poate afla în stare ionică sau sub formă de combinații (dicarbonat, carbonat sau hidroxid) (vezi paragraful IX.5.2.1.2).

5.2. Compoziția fizico – chimică a apelor naturale

În general, calitatea apelor naturale este determinată de totalitatea substanțelor minerale sau organice, gazele dizolvate, particulele în suspensie și organismele vii prezente în apele respective. Din punct de vedere al stării lor, impuritățile pot fi solide, lichide sau gazoase. Acestea pot fi dispersate în apă și se pot clasifica după dimensiunile particulelor dispersate în: suspensii, coloizi și soluții. Majoritatea substanțelor care se găsesc în apele naturale, într-o cantitate suficientă pentru a influența calitatea lor, se pot clasifica conform Tabelului IX.7.

Tabelul IX.7. Substanțe care pot fi întâlnite în apele naturale

Sursa de apariție	Suspensii	Coloizi	Gaze	Substanțe neionizate	Ioni pozitivi	Ioni negativi
Din solul mineral și roci	- nămol, - nisip - alte substanțe anorganice	Argilă, SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , MnO ₂ ...	CO ₂	-	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , OH ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , HSiO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , ...
Din atmosferă	-	-	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , SO ₂	-	H ⁺	HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
Din descompunerea materiei organice	- sol organic - resturi organice	- materii vegetale organice - resturi organice	CO ₂ , NH ₃ , O ₂ , N ₂ , H ₂ S, CH ₄ , H ₂	- materii vegetale colorate, - resturi organice	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , H ⁺	HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , OH ⁻ , NO ₃ ⁻ , HS ⁻ , radicali organici
Organisme vii	pești, alge, organisme minuscule	virusi, bacterii	-	-	-	-

Practic, o anumită apă nu poate să conțină toate aceste impurități concomitent, existența unora dintre acestea fiind incompatibilă cu echilibrul chimic stabilit în apă. În afara substanțelor menționate în Tabelul IX.7, în apele naturale se mai pot găsi și alte tipuri de impurități. Astfel, în unele ape se pot întâlni cantități variabile de plumb sau cupru; aceste

metale pot proveni în urma proceselor de tratare a apelor sau datorită sistemului de transport, precum și din apele meteorice. Unele ape naturale pot să conțină seleniu sau arsen într-o cantitate suficientă ca să le afecteze calitatea. De asemenea, toate apele naturale conțin substanțe radioactive, în principal radium, dar numai în unele cazuri de ape subterane concentrația acestora atinge valori periculoase de mari. Alte ape naturale pot să conțină crom, cianuri, cloruri, acizi, alcalii, diferite metale sau poluanți organici, toate provenind din apele uzate deversate de diverse industrii sau din aglomerațiile urbane.

5.2.1. Caracteristici de calitate a apei

Calitatea apei se poate defini ca un ansamblu convențional de caracteristici fizice, chimice, biologice și bacteriologice, exprimate valoric și care permit încadrarea probei într-o anumită categorie. Astfel, apa respectivă capătă însușirea de a servi unui anumit scop.

Din totalitatea caracteristicilor fizice, chimice și biologice care pot fi stabilite prin analize de laborator, pentru stabilirea calității apei se utilizează practic un număr limitat.

Sistemul mondial de supraveghere a mediului înconjurător prevede urmărirea calității apelor prin trei categorii de parametri:

- **parametri de bază:** temperatura, pH-ul, conductivitatea, oxigenul dizolvat, colibacilii;
- **parametri indicatori ai poluării persistente:** cadmiu, mercur, compuși organo - halogenați și uleiuri minerale;
- **parametri opționali:** carbon organic total (COT), consum biochimic de oxigen (CBO), detergenți anionici, metale grele, arsen, bor, sodiu, cianuri, uleiuri totale, streptococi.

Pentru stabilirea corectă a caracteristicilor de calitate a apei se utilizează următoarea terminologie:

- **criterii de calitate a apei** – reprezintă totalitatea indicatorilor de calitate a apei care se utilizează pentru aprecierea acestora în raport cu măsura în care satisfac un anumit domeniu de folosință sau pe baza căruia se poate elabora o decizie asupra gradului în care calitatea apei respective corespunde cu necesitățile de protecție a mediului înconjurător;
- **indicatori de calitate ai apei** - reprezentați de caracteristici nominalizate pentru o determinare precisă a calității apelor;
- **parametri de calitate ai apei** – sunt valori și exprimări numerice ale indicatorilor de calitate a unei ape;
- **valori standardizate ale calității apei** - reprezintă valori ale indicatorilor de calitate a apelor care limitează un domeniu convențional de valori acceptabile pentru o anumită utilizare a apei.

5.2.1.1. Indicatori de calitate ai apei

Pentru caracterizarea calității și a gradului de poluare ai unei ape se utilizează indicatorii de calitate. Aceștia se pot clasifica după natura lor și după natura și efectele pe care le au asupra apei, după cum urmează:

- a) Clasificare după natura indicatorilor de calitate:

- indicatori organoleptici (gust, miros);
- indicatori fizici (pH, conductivitate electrică, culoare, turbiditate);
- indicatori chimici;
- indicatori chimici toxici;
- indicatori radioactivi;
- indicatori bacteriologici;
- indicatori biologici.

- b) Clasificare după natura și efectul pe care îl au asupra apei:

- indicatori fizico - chimici generali:
- temperatura;
- pH-ul;
- indicatorii regimului de oxigen:
- oxigen dizolvat (OD);
- consumul biochimic de oxigen (CBO_5);
- consumul chimic de oxigen (CCO_{Cr} și CCO_{Mn});
- indicatori ai gradului de mineralizare:
- reziduul fix;
- cloruri, sulfati;
- calciu, magneziu, sodiu etc.
- indicatori fizico - chimici selectivi:
- carbon organic total (COT);
- azot Kjeldhal și azot total, fosfați;
- duritate, alcalinitate;
- indicatori fizico - chimici specifici (toxici):
- cianuri;
- fenoli;
- hidrocarburi aromatice mono- și polinucleare;
- detergenți;
- metale grele (mercur, cadmiu, plumb, zinc, cobalt, fier etc.);
- pesticide;

- arsen;
- uraniu natural;
- trihalometani;
- indicatori radioactivi:
- activitate globală α și β ;
- activitate specifică admisă a fiecărui radionuclid;
- indicatori biologici care reflectă gradul de saprobitate a apei, prin analiza speciilor de organisme care populează mediul acvatic;
- indicatori bacteriologici care măsoară nivelul de poluare bacteriană, în principal prin determinarea numărului de bacterii coliforme totale și de bacterii coliforme fecale.

Clasificarea indicatorilor de calitate ai apei, concentrațiile maxime admisibile pentru aceștia precum și metodele standardizate (STAS-uri) pentru determinarea lor sunt prezentate în Tabelul IX.8.

Tabelul IX.8. Indicatori de calitate a apei naturale

Indicatori	Valori admise	Valori admise excepțional	Metoda de analiză
a) indicatori organoleptici:			
Miros (grade)	2	2	STAS 6324 – 61
Gust (grade)	2	2	STAS 6324 – 61
b) indicatori fizici:			
pH	6,5 – 7,4	max. 8,5	STAS 6325 - 75
Conductivitate electrică ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1000	3000	STAS 7722 - 84
Culoare (grade)	15	30	STAS 6322 - 61
Turbiditate (grade sau Unități de Turbiditate de Formazină)	5	10	STAS 6323 - 88
c) indicatori chimici generali:			
Aluminiu, Al^{3+} (mg/dm^3)	0,05	0,2	STAS 6326 - 90
Amoniac, NH_3 (mg/dm^3)	0	0,5	STAS 6328 - 85
Azotiți, NO_2^- (mg/dm^3)	0	0,3	STAS 3048/2 - 90
Calciu, Ca^{2+} (mg/dm^3)	100	180	STAS 3662 - 62
Cloruri, Cl^- (mg/dm^3)	250	400	STAS 3049 - 88
Compuși fenolici (mg/dm^3)	0,001	0,002	STAS 10266 - 87
Cupru, Cu^{2+} (mg/dm^3)	0,05	0,1	STAS 3224 - 69

Continuare Tabelul IX.8.

Indicatori	Valori admise	Valori admise excepțional	Metoda de analiză
Detergenți anionici (mg/dm ³)	0,2	0,5	STAS 7576 - 66
Duritate totală (°dG)	20	30	STAS 3026 - 76
Fier, Fe ²⁺ + Fe ³⁺ (mg/dm ³)	0,1	0,3	STAS 3086 - 68
Fosfați, PO ₄ ³⁻ (mg/dm ³)	0,1	0,5	STAS 3265 - 86
Magneziu, Mg ²⁺ (mg/dm ³)	50	80	STAS 6674 - 77
Mangan, Mn ²⁺ (mg/dm ³)	0,05	0,3	STAS 3264 - 81
Oxygen dizolvat, O ₂ (mg/dm ³)	6	6	STAS 6536 - 87
Reziduu fix (mg/dm ³) - min - max	100 800	30 1200	STAS 3638 - 76
Substanțe organice oxidabile (mg/dm ³): - a) prin metoda cu KMnO ₄ exprimată în: - CCO _{Mn} (O ₂) - KMnO ₄ - b) prin metoda cu K ₂ Cr ₂ O ₇ exprimată în: - CCO _{Cr} (O ₂)	2,5 10 3	3,0 12 5	STAS 3002 - 85
Sulfați, SO ₄ ²⁻ (mg/dm ³)	200	400	STAS 3069 - 87
Sulfuri și H ₂ S (mg/dm ³)	0	0,1	STAS 7510 - 66
Zinc, Zn ²⁺ (mg/dm ³)	5	7	STAS 6327 - 81
d) indicatori chimici toxici:			
Amine aromatice (mg/dm ³)	0	0	STAS 11139 - 78
Arsen, As ³⁺ (mg/dm ³)	0,05	0,05	STAS 7885 - 67
Azotați, NO ₃ ⁻ (mg/dm ³)	45	45	STAS 3048/1 - 77
Cadmium, Cd ²⁺ (mg/dm ³)	0,005	0,005	STAS 11184 - 77
Cianuri libere, CN ⁻ (mg/dm ³)	0,01	0,01	STAS 10847 - 77
Crom, Cr ⁶⁺ (mg/dm ³)	0,05	0,05	STAS 7884 - 67
Fluor, F ⁻ (mg/dm ³)	1,2	1,2	STAS 6673 - 62

Continuare Tabelul IX.8.

Indicatori	Valori admise	Valori admise excepțional	Metoda de analiză
Mercur, Hg^{2+} (mg/dm ³)	0,001	0,001	STAS 10267 - 89
Nichel, Ni^{2+} (mg/dm ³)	0,1	0,1	STAS 10267 - 89
Plumb, Pb^{2+} (mg/dm ³)	0,05	0,05	STAS 6362 - 85
Pesticide (insecticide, ierbicide) (μg/dm ³)	0,5	0,5	STAS 12650 - 88
Uraniu natural (mg/dm ³)	0,021	0,021	STAS 12130 - 82
e) indicatori radioactivi:			
Activitate globală alfa (Bq/dm ³)	0,1	2,3	STAS 10447/1 - 83
Activitate globală beta (Bq/dm ³)	0	50	STAS 10447/2 - 83
f) indicatori biologici:			
Organisme animale, vegetale și particule vizibile cu ochiul liber	lipsă	lipsă	STAS 6329 - 90
Organisme animale microscopice (număr / dm ³)	20	20	STAS 6329 - 90
Organisme care prin înmulțirea în masă modifică proprietățile organoleptice sau fizice ale apei	lipsă	lipsă	STAS 6329 - 90
Organisme dăunătoare sănătății: ouă de geohelminși, chisturi de giardia, protozoare intestinale patogene	lipsă	lipsă	STAS 6329 - 90

a) Indicatori organoleptici:

Culoarea apelor se datorează substanțelor dizolvate în apă și se determină în comparație cu etaloane preparate în laborator. Culoarea apelor naturale și a celor poluate poate fi o culoare aparentă care se datorează suspensiilor solide ușor de filtrat prin depunere și filtrare.

Mirosul apelor este clasificat în șase categorii, după intensitate: fără miros (FM); cu miros neperceptibil (MN); cu miros perceptibil unui specialist (MPS); cu miros perceptibil unui consumator (MPC); cu miros puternic (MP) și cu miros foarte puternic (MFP).

Gustul se clasifică utilizându-se denumiri convenționale, cum ar fi: ape cu gust mineral bicarbonato – sodic (Mb) ; ape cu gust mineral magnezic (Mg); ape cu gust mineral metalic (Mm); ape cu gust mineral sărat (Ms); ape cu gust organic hidrocarbonat (Oh); ape

cu gust organic medical farmaceutic (Om); ape cu gust organic pământos (Op); ape cu gust organic gazos (Ov).

b) Indicatori fizici:

- **Turbiditatea** unei ape se datorează particulelor solide sub formă de suspensii sau în stare coloidală. În general, se consideră că suspensiile totale reprezintă ansamblul componentelor solide insolubile prezente într-o cantitate determinată de apă și care se pot separa prin metode de laborator (de ex.: filtrare, centrifugare, sedimentare etc.). Turbiditatea se exprimă gravimetric în mg / ℓ sau volumetric în ml / ℓ.

Cantitatea de suspensii totale este foarte importantă pentru caracterizarea apelor naturale. În funcție de dimensiuni și de greutatea specifică, particulele se separă sub formă de depuneri (suspensii sedimentabile) sau plutesc pe suprafața apei (suspensii plutitoare). Suspensiile gravimetrice reprezintă totalitatea materiilor solide insolubile, care pot sedimenta în mod natural într-o anumită perioadă limitată de timp. Procentul pe care îl reprezintă suspensiile gravimetrice din suspensiile totale dintr-o apă este un indicator care conduce la dimensionarea și exploatarea desnisipatoarelor sau predecantoarelor, instalații destinate reținerii acestora. Suspensiile și substanțele coloidale din ape reprezintă totalitatea substanțelor dispersate în apă, având diametrul particulelor între 1 – 10 μm. Caracterizate prin proprietăți electrice de suprafață, prezintă un grad mare de stabilitate, care le face practic nesedimentabile în mod natural. Eliminarea substanțelor coloidale din apă a impus tratarea chimică cu reactivi de destabilizare în vederea coagulării și precipitării acestora.

Relația dintre substanțele în suspensie (proprietate gravimetrică) și turbiditate (proprietate optică) determină așa-numitul “coeficient de finețe” al suspensiilor. Pentru aceeași sursă de apă, coeficientul de finețe variază în limite bine determinate în cadrul unui ciclu hidrologic anual.

- **Indicele de colmatare** reprezintă puterea colmatantă a unei ape și are drept cauză toate elementele din apă a căror dimensiuni permit reținerea lor pe filtre.

- **Temperatura apei** variază în funcție de proveniență și de anotimp.

- **Radioactivitatea** este proprietatea apei de a emite radiații permanente alfa, beta sau gama.

- **Conductivitatea** apelor constituie unul dintre indicatorii cei mai utilizați în aprecierea gradului de mineralizare al apelor cel puțin din următoarele considerente:

- măsurătorile de conductivitate (rezistivitate) a apei permit determinarea conținutului total de săruri dizolvate în apă;

- au avantajul diferențierii dintre săruri anorganice și organice (ponderal) pe baza mobilităților ionice specifice;

- elimină erorile datorate transformării speciilor de carbonați / dicarbonați prin evaporare la 105 °C (conform metodologiei de determinare gravitațională a reziduului fix, în cazul dicarbonaților pierderile sunt de circa 30 %).

- **Concentrația ionilor de hidrogen**, respectiv pH-ul apelor naturale, este cuprins între 6,5 - 8, abaterea de la aceste valori dând indicații asupra poluării cu compuși anorganici.

pH-ul și capacitatea de tamponare a acestuia constituie una din proprietățile esențiale ale apelor de suprafață și subterane, pe această cale asigurându-se un grad de suportabilitate natural față de impactul cu acizi sau baze, sărurile de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} și Mg^{2+} jucând un rol esențial în acest sens.

Concentrația ionilor de hidrogen din apă, reprezintă un factor important care determină capacitatea de reactivitate a apei, agresivitatea acesteia, capacitatea apei de a constitui medii pentru dezvoltarea diferitelor organisme etc.

c) Indicatori chimici:

A. Indicatori ai regimului de oxigen:

Oxigenul este un gaz solubil în apă unde se află dizolvat sub formă de molecule, O_2 . Prezența oxigenului în apă condiționează existența mării majorități a organismelor acvatice. Toate apele care se află în contact cu aerul atmosferic conțin oxigen dizolvat în timp ce apele subterane conțin foarte puțin oxigen. Solubilitatea oxigenului în apă depinde de presiunea atmosferică, temperatura aerului, temperatura și salinitatea apei.

Conținutul în oxigen al apei de suprafață este rezultatul următoarelor acțiuni antagoniste:

- reabsorbția oxigenului din atmosferă la suprafața apei prin difuzie lentă sau prin contact energetic, interfața apă ÷ aer prezentând o importanță deosebită în acest sens. Acest transfer este serios perturbat de prezența poluanților cum ar fi detergenții și hidrocarburile;
- fotosinteza, care poate asigura o importantă realimentare cu oxigen a apei, ajungându-se la valori care pot depăși saturația;
- consumul biochimic de oxigen pentru biodegradarea materiilor organice poluante.

Din această clasă de indicatori fac parte oxigenul dizolvat (OD), consumul chimic de oxigen (CCO), consumul biochimic de oxigen (CBO) și carbonul organic total (COT).

Oxigenul dizolvat (OD). Cel mai important parametru de calitate al apei din râuri și lacuri este conținutul de oxigen dizolvat, deoarece oxigenul are o importanță vitală pentru ecosistemele acvatice. Astfel, conținutul de oxigen din apele naturale trebuie să fie de cel

puțin 2 mg / ℓ, în timp ce în lacuri, în special în cele în care funcționează crescătorii de pește, conținutul de oxigen dizolvat trebuie să fie de 8 – 15 mg / ℓ.

Consumul biochimic de oxigen (CBO) reprezintă cantitatea de oxigen (în mg/ℓ) necesară pentru oxidarea substanțelor organice existente în apele naturale, cu ajutorul bacteriilor. Procesul de mineralizare biologică a substanțelor organice este complex și se produce în două etape. În prima etapă se oxidează în special carbonul din substratul organic (faza de carbon), iar în a doua etapă se oxidează azotul (faza de nitrificare). Practic, se determină consumul de oxigen după cinci zile de incubare a probelor (CBO₅).

Consumul chimic de oxigen (CCO). Pentru determinarea CCO se utilizează metode de oxidare chimică diferențiate după natura oxidantului și a modului de reacție. Se cunosc două tipuri de indicatori:

- CCO_{Mn} = reprezintă consumul chimic de oxigen prin oxidare cu KMnO₄ în mediu de H₂SO₄. Acest indicator se corelează foarte bine cu CBO₅, cu observația că sunt oxidate în plus și cca. 30 – 35 % din substanțele organice nebiodegradabile.

- CCO_{Cr} = reprezintă consumul chimic de oxigen prin oxidare cu K₂Cr₂O₇ în mediu acid.

Acest indicator determină în general 60 – 70 % din substanțele organice, inclusiv cele nebiodegradabile.

Prin aceste metode, prezentate anterior, nu se pot determina substanțele organice volatile.

Carbonul organic total (COT) reprezintă cantitatea de carbon legat existent în materiile organice. El corespunde cantității de dioxid de carbon obținut prin oxidarea totală a materiei organice respective. COT se utilizează pentru determinarea unor compuși organici aromatici, a căror randament de oxidare nu depășește 60 % cu metodele prezentate anterior. Pentru determinarea acestora se utilizează oxidarea catalitică la temperaturi ridicate (800 – 1100 °C).

B. Săruri dizolvate:

În apele naturale se află, în mod obișnuit, cationii și anionii prezentați în Tabelul IX.9, ioni de care depind cele mai importante calități ale apei. În majoritatea cazurilor, sărurile aflate în apele naturale sunt formate din următorii cationi: Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ și următorii anioni: HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻. Ceilalți ioni se află, în mod obișnuit, în cantități nesemnificative deși, câteodată, ei pot influența esențial proprietățile apei. Clorurile pot fi prezente în apă într-o concentrație mare, datorită solubilității lor ridicate; astfel, solubilitatea

clorurii de sodiu sau a clorurii de calciu la temperatura de 25 °C este în jur de 26 %, respectiv de 46 %.

Tabelul IX.9. Principalii ioni existenți în apele naturale

Cationi		Anioni	
denumire	formulă	denumire	formulă
Hidrogen	H^+	Hidroxid	OH^-
Sodiu	Na^+	Dicarbonat	HCO_3^-
Potasiu	K^+	Clorură	Cl^-
Amoniu	NH_4^+	Hidrosulfit	HS^-
Calciu	Ca^{2+}	Azotit	NO_2^-
Magneziu	Mg^{2+}	Azotat	NO_3^-
Fier divalent	Fe^{2+}	Fluorură	F^-
Fier trivalent	Fe^{3+}	Sulfat	SO_4^{2-}
Bariu	Ba^{2+}	Silicat	SiO_3^{2-}
Aluminiu	Al^{3+}	Ortofosfat	PO_4^{3-}

În rezumat, se poate spune că apele naturale conțin elemente fundamentale și elemente caracteristice. Practic, în conținutul tuturor apelor naturale se găsesc 6 elemente fundamentale, respectiv molecula de H_2CO_3 și ionii de HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , H^+ , Ca^{2+} , iar dintre elementele caracteristice se pot cita ionii de SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ etc. Aceste elemente pot fi prezente în apele naturale într-o concentrație mai mare sau mai mică, conferind apei un anumit caracter.

C. Reziduul fix:

Reziduul fix reprezintă totalitatea substanțelor (de obicei de natură anorganică) dizolvate în apă, stabile după evaporare la 105 °C.

Valoarea reziduului fix din diferite ape naturale variază în funcție de caracteristicile rocilor cu care apele vin în contact. Astfel, se disting următoarele categorii de ape pentru care reziduul fix are valori diferite:

- ape de suprafață: 100 – 250 mg / ℓ;
- ape din pânza freatică: 200 – 350 mg / ℓ;
- ape din pânza de mare adâncime: 100 – 300 mg / ℓ;
- ape de mare: 20 000 – 22 000 mg / ℓ;

- ape din regiuni sărăturoase: 1 100 – 5 000 mg / ℓ;
- ape de ploaie: 10 – 20 mg / ℓ;
- ape minerale potabile: 1 000 – 3 000 mg / ℓ.

Conținutul mineral al apelor naturale este strâns legat de factorii meteorologici și climatologici. Astfel, în perioadele cu precipitații mai abundente sau în cele de topire a zăpezilor, apele curgătoare își reduc mineralizarea, datorită diluării lor cu ape cu conținut mineral foarte sărac. În perioada de iarnă, când apele de suprafață sunt alimentate în special de izvoare subterane, mineralizarea acestora este mai crescută fiind de 200 – 250 mg / ℓ. Apele subterane și mai ales cele din pânzele freatice de mare adâncime, se caracterizează printr-o mineralizare mai ridicată și în același timp mai puțin variabilă, datorită contactului cu straturile minerale în care staționează.

D. Indicatori biogeni:

Compuși ai azotului. Amoniacul, azotiții și azotații reprezentanți importanți ai azotului din ciclul său biogeochimic din natură și implicit din apă.

Azotul este unul dintre elementele principale pentru susținerea vieții, intervenind în diferite faze de existență a plantelor și animalelor. Formele sub care apar compușii azotului în apă sunt: azot molecular (N_2), azot legat în diferite combinații organice (azot organic), amoniac (NH_3), azotiți (NO_2^-) și azotați (NO_3^-).

Amoniacul reprezintă o fază intermediară în ciclul biogeochimic al azotului. Azotul amoniacal întâlnit în cursurile de apă poate proveni din diverse surse:

- din ploaie și zapadă, care pot conține amoniac în cantități ce variază între 0,1 - 2,0 mg / ℓ;
- în apele de profunzime, amoniacul poate să apară în urma reducerii azotiților de către bacteriile autotrofe sau de către ioni feroși conținuți;
- în apele de suprafață, prin degradarea proteinelor și a materiilor organice azotoase din deșeurile vegetale și animale conținute în sol, pot să apară cantități mari de azot amoniacal. Acest azot amoniacal este în cea mai mare parte complexat de elementele aflate în sol și numai o mică cantitate ajunge în râuri;
- un număr mare de industrii (industria chimică, industria textilă, cocserii, fabrici de gheață etc.) pot alimenta cu azot amoniacal cursurile de apă.

Cantitatea de amoniac din apele de alimentare este limitată de normele recomandate de Organizația Mondială a Sănătății, la cantități foarte mici (sub 0,05 mg / ℓ) datorită efectelor nocive pe care le poate avea asupra consumatorilor.

Azotii sunt importanți în metabolismul compușilor azotului, ei intervenind în ciclul biogeochimic al azotului ca fază intermediară între amoniac și azotați. Prezența lor se datorește fie oxidării bacteriene a amoniacului, fie reducerii azotaților.

Azotații constituie forma finală de oxidare a azotului organic. Azotul din azotați, la fel ca și cel din azotiți sau amoniac, constituie un element nutritiv pentru plante și, alături de fosfor, este folosit la cultura intensivă în agricultură. Prezența azotaților în apele naturale se poate explica prin contactul apei cu solul bazinului hidrografic.

Compuși ai fosforului. Conținutul de fosfați din apele naturale este relativ redus (0,5 – 5 mg / ℓ). Apele care străbat terenuri bogate în humus (în care fosfatul este legat în compuși organici) se îmbogățesc în fosfați. De asemenea, o cantitate importantă de compuși ai fosforului provine în urma poluării difuze din agricultură, datorată administrării de îngrășăminte pe bază de azot și fosfor. Fosfatul monocalcic poate proveni în apă datorită mineralizării resturilor vegetale sau animale. Fosfatul monocalcic este solubil în apă și reprezintă o formă de fosfor asimilabil. Concentrații mai mari de 0,5 mg P / ℓ apă (exprimat în PO_4^{3-}) în apele de suprafață determină o eutrofizare progresivă a lacurilor, prin favorizarea dezvoltării algelor. Conținuturi mai mari de fosfați în apele subterane sau de suprafață pot să constituie un indiciu asupra poluării de origine animală, mai ales dacă se corelează cu dezvoltarea faunei microbiene. Fosforul sub formă de combinații, poate fi prezent în apele de suprafață, fie dizolvat, fie în suspensii sau sedimente.

E.Indicatori biologici și bacteriologici:

Analiza hidrobiologică a apei constă în analiza microscopică a fito- și zooplanctonului (organisme din masa apei), precum și analiza organismelor bentonice (situate pe fundul apei) și a perifitonului (organisme fixate pe diferite suporturi), din probele de apă prelevate din sursa de apă studiată.

Stabilirea gradului de poluare a unei ape se face prin compararea organismelor existente în acea apă, cu valorile date în tabele standard (ele cuprind unități sistematice de organisme indicatoare de apă curată sau murdară).

Analiza bacteriologică. Apele naturale conțin diverse microorganisme, multe dintre ele fiind patogene. Prin urmare, aceste ape trebuie tratate prin metode speciale pentru a se

îndepărta impuritățile bacteriologice. Apa potabilă sau apa care este folosită în industria alimentară trebuie să fie complet lipsită de germeni patogeni.

De asemenea, apa menajeră sau apa provenită din alte surse (spitale, ferme zootehnice etc.), prezintă pericolul unei contaminări cu agenți patogeni. Bolile răspândite prin apă pot cuprinde, în general, un număr mare de persoane, îmbrăcând caracterul unor boli cu extindere în masă (epidemii).

În analiza bacteriologică a apei se utilizează ca indicatori bacteriologici numărul total de germeni și determinarea bacilului *coli*.

F. Indicatori ai capacității de tamponare ai apei:

Aciditatea apei se datorește prezenței în ape a dioxidului de carbon liber, a acizilor minerali, a sărurilor de acizi tari sau baze slabe, sărurile de fier și de aluminiu (provenite de la exploatarea miniere sau din apele uzate industriale) etc.

Aciditatea totală a unei ape însumează atât aciditatea datorată acizilor minerali cât și cea datorată dioxidului de carbon liber, în timp ce **aciditatea minerală** exprimă numai aciditatea datorată acizilor minerali.

Diferențierea acidității totale de aciditatea minerală se poate face, fie prin utilizarea schimbătorilor de ioni, fie prin titrarea cu NaOH 0,1n până la puncte de echivalență diferite și anume până la pH = 4,5 pentru titrarea acidului mineral și pH = 8,3 pentru titrarea acidității totale.

Alcalinitatea apei este determinată de prezența ionilor dicarbonat, carbonat, hidroxid și, mai rar, borat, silicat și fosfat. Din punct de vedere valoric, alcalinitatea este concentrația echivalentă a bazei titrabile și se măsoară la anumite puncte de echivalență date de soluții indicator. Astfel, alcalinitatea apei datorată hidroxidului și carbonatului (se simbolizează cu **p**) se determină prin titrare în prezență de fenolftaleină, iar alcalinitatea datorată dicarbonatului (se simbolizează cu **m**) se determină prin titrare în prezență de metilorange.

Valoarea alcalinităților (p) și (m) indică raportul existent între ionii de carbonat, dicarbonat și hidroxid în cadrul alcalinității totale, relațiile dintre ele fiind prezentate în Tabelul IX.10.

Tabelul IX.10. Calculul relațiilor de alcalinitate

Valoarea alcalinității (p)	OH^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-
0	0	0	m
$< \frac{m}{2}$	0	2p	$m - 2p$
$\frac{m}{2}$	0	2p	0
$\frac{m}{2}$	$2p - m$	$2(m - p)$	0
m	m	0	0
m = alcalinitatea față de metilorange (în ml HCl 0,1n) p = alcalinitatea față de fenolftaleină (în ml HCl 0,1n)			

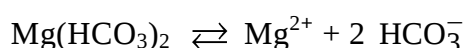
Duritatea apei a fost inclusă la capacitatea de tamponare a apei datorită ponderii carbonaților și dicarbonaților de calciu și magneziu din apele naturale.

5.2.1.2. Duritatea apei

Prin **duritate** se înțelege cantitatea de săruri solubile de calciu și de magneziu existente într-un litru de apă.

Sărurile care dau duritatea apei și care se găsesc disociate în apă, sunt:

- dicarbonații de calciu și de magneziu: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$



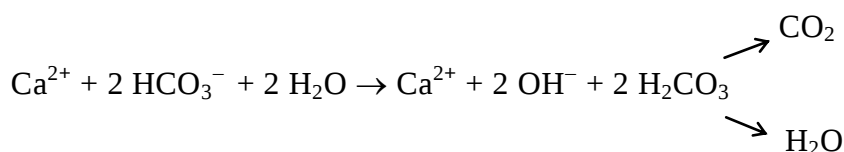
- clorurile de calciu și de magneziu: $\text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$



- sulfatii de calciu și de magneziu: $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$



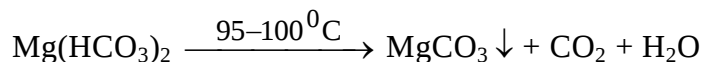
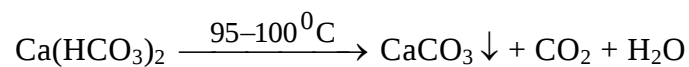
O parte dintre aceste săruri, respectiv dicarbonații, dau o hidroliză parțială:



fapt pentru care majoritatea apelor naturale prezintă un pH slab bazic.

În funcție de comportarea acestor săruri la fierberea apei, se disting două tipuri de duritate:

- **duritatea temporară, D_t** : ea reprezintă conținutul de ioni de Ca^{2+} și de Mg^{2+} corespunzători dicarbonaților de calciu și de magneziu din apă. Acești dicarbonați sunt instabili termic, descompunându-se în carbonați insolubili la fierbere apei:



Carbonații insolubili de Ca și de Mg sunt foarte periculoși în instalațiile industriale, ei depunându-se pe conducte, cazane de aburi etc., sub formă de tartru sau piatră de cazan. Aceasta conduce la colmatarea conductelor sau la explozia cazanelor sub presiune, datorită coeficientului de dilatare diferit al tartrului în raport cu materialul metalic.

- **duritatea permanentă, D_p** ; ea reprezintă conținutul în ioni de Ca^{2+} și de Mg^{2+} corespunzători clorurilor și sulfaților de calciu și de magneziu din apă. Aceste săruri sunt stabile termic și nu dispar în urma fierberii apei.

Duritatea totală, D_T , a unei ape este suma dintre cele două durități, temporară și permanentă:

$$D_T = D_t + D_p \quad (IX.5)$$

Duritatea unei ape se exprimă cantitativ cu ajutorul unor unități de duritate precum gradul de duritate german ($^\circ dG$) sau francez ($^\circ dF$), ori în mval CaO / ℓ de apă:

- un grad de duritate german reprezintă conținutul de săruri de Ca și Mg care există într-un litru de apă, cantitate echivalentă cu 10 mg CaO sau 7,19 mg MgO .

$$1^\circ dG = 10 \text{ mg } CaO / \ell \text{ apă} = 7,19 \text{ mg } MgO / \ell \text{ apă} \quad (IX.6)$$

- un grad de duritate francez reprezintă conținutul de săruri de Ca și Mg care există într-un litru de apă, cantitate echivalentă cu 10 mg $CaCO_3$.

$$1^\circ dF = 10 \text{ mg } CaCO_3 / \ell \text{ apă} \quad (IX.7)$$

- un mval CaO / ℓ apă corespunde la un conținut de săruri de Ca și Mg dintr-un litru de apă, echivalent cu 28 mg CaO .

$$1 \text{ mval } CaO / \ell \text{ apă} = 28 \text{ mg } CaO / \ell \text{ apă} \quad (IX.8)$$

unde: 1 mval = 1 miliechivalent - gram.

Între aceste unități de exprimare a durității apei există următoarea corespondență:

$$1^\circ dF = 0,56^\circ dG = 0,189 \text{ mval } CaO / \ell \text{ apă} \quad (IX.9)$$

În funcție de valoarea durtății totale, se deosebesc următoarele tipuri de ape: ape foarte moi ($D_T < 5 \text{ }^{\circ}\text{dG}$), ape moi ($D_T = 5 - 10 \text{ }^{\circ}\text{dG}$), ape medii ($D_T = 10 - 20 \text{ }^{\circ}\text{dG}$), ape dure ($D_T = 20 - 30 \text{ }^{\circ}\text{dG}$), ape foarte dure ($D_T > 30 \text{ }^{\circ}\text{dG}$).

6. Metode de condiționare a apei naturale

Apa naturală (apa brută) este sursa de apă potabilă și de apă industrială. Aceste ape trebuie să prezinte o serie de caracteristici de puritate impuse de utilizator:

- **apa potabilă (apa de băut)** este o apă care, îndeplinind anumite condiții organoleptice, fizice, chimice și bacteriologice (Tabelul IX.11), poate fi introdusă în organismul uman fără să-i pericliteze sănătatea.

Această apă trebuie să fie incoloră, inodoră și insipidă, să nu conțină suspensii solide, microorganisme patogene. Conținutul în săruri trebuie să fie între anumite limite, astfel încât să se asigure necesarul de elemente de care are nevoie organismul uman.

- **apa industrială** este o apă naturală tratată, care se întrebuințează în procesele tehnologice ale întreprinderilor, în diferite scopuri. Calitățile cerute apei industriale depind de tipul și de parametrii procesului tehnologic în care se întrebuințează și de aparatura în care se produc procesele respective. Oriunde ar fi întrebuințată, apa trebuie să conțină cât mai puține suspensii și să nu fie agresivă (corozivă).

Apa industrială intervine în procesele tehnologice de fabricație fie ca materie primă principală, fie ca factor tehnologic în realizarea producției materiale. Funcțiile apei industriale sunt multiple:

- materie primă în industria chimică, alimentară, farmaceutică etc.;
- materie primă pentru obținerea aburului;
- agent de răcire / încălzire;
- solvent universal;
- agent de spălare;
- mijloc de transport al materialelor solide etc.

Tabelul IX.11. Caracteristici ale apei potabile

Caracteristica		Condiții de admisibilitate
Condiții organoleptice	miros	nul (inodoră)
	gust	inexistent (insipidă)
Proprietăți fizice	turbureală	lipsă
	culoare	lipsă (incoloră)
	temperatură	7 – 15 °C
	conductivitate electrică	1 / 6 – 1 / 60 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
Proprietăți chimice	pH	7 – 8
	reziduu fix, la 105 °C, max.	100 – 500 mg / ℓ
	duritate totală, max.	5 – 20 °dG
	duritate permanentă, max.	12 °dG
	cloruri exprimate în Cl ₂ , max.	20 mg / ℓ
	fier, max.	0,2 mg / ℓ
	aluminiu, max.	3 mg / ℓ
	sodiu + potasiu, max.	10 mg / ℓ
	siliciu exprimat în SiO ₂ , max.	30 mg / ℓ
	oxigen din aerul dizolvat în apă, min.	6 cm ³ / ℓ
	CO ₂ liber, max.	8 mg / ℓ
	substanțe organice, max.	3 mg KMnO ₄ / ℓ
	azotați exprimați în N ₂ O ₅ , max.	5 mg / ℓ
	alte substanțe (NH ₃ , H ₂ S, CH ₄ , P ₂ O ₅ , azotiți, Pb, Cu, Zn, substanțe toxice)	lipsă
Proprietăți bacteriologice	germeni (bacterii) banali, max.	100 / 1 cm ³
	bacilocoli (colibacili, bacterii patogene)	lipsă

În urma utilizării ei, apa (potabilă sau industrială) se impurifică cu diverse substanțe poluante, trecând sub formă de **apă reziduală**. Această apă impurificată este eliminată ca deșeu din întreprinderi industriale, agrozootehnice, din gospodării etc., ea fiind încărcată cu substanțe toxice, corozive sau cu microorganisme purtătoare de boli infecțioase. Prin

deversarea lor în natură se produce o degradare a apelor naturale, proces numit **poluare** (despre poluarea apei vezi Cap. XII).

Ținând cont de cele prezentate anterior, se poate spune că apele naturale, respectiv apele reziduale trebuie tratate prin metode speciale pentru a îndepărta din ele impuritățile dăunătoare.

*Totalitatea tratamentelor fizice și chimice la care este supusă apa naturală pentru a deveni apă potabilă sau industrială, precum și ca apa reziduală să poată fi deversată în condiții nepoluante, constituie operațiunea de **tratare a apei**.*

Operațiile de tratare a apei depind de compoziția apei, de cerințele consumatorului, de debit și de considerente tehnico - economice. Cunoașterea acestor parametri permite alegerea metodei, ordinea operațiilor și echipamentul necesar, determinarea consumului de reactivi și dimensionarea instalațiilor.

Practic, tratarea apei se realizează prin următoarele procese:

- proces de purificare a apei naturale în scopul obținerii apei potabile și a apei industriale cu un anumit grad de puritate;
- proces de corectare a calității apei, în scopul obținerii apei industriale cu caracteristici speciale;
- proces de epurare a apelor reziduale.

6.1. Procese de purificare a apelor naturale

Purificarea apei naturale, realizată în scopul obținerii apei potabile și a apei industriale cu un anumit grad de puritate, urmărește îndepărtarea impurităților mecanice (aflate în suspensie în apă), a particulelor coloidale și a încărcăturii bacteriene.

Practic, purificarea apei naturale se realizează în trei feluri, respectiv mecanic, chimic și biologic, ceea ce presupune următoarele aspecte:

- decantarea naturală (limpezire sau sedimentare);
- degazarea;
- decantarea cu coagulanți, pentru eliminarea particulelor coloidale;
- dezinfectarea (sterilizarea) apei, pentru distrugerea încărcăturii bacteriene.

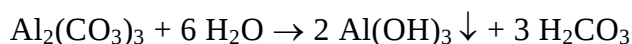
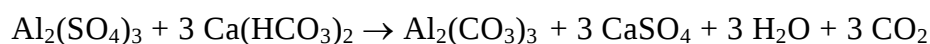
a) Decantarea naturală (limpezire sau sedimentare) este operația prin care se elimină particulele solide mari (de peste 1 μ) aflate sub formă de suspensie în apă. Operația de decantare se realizează în bazine speciale numite denisipatoare sau decantoare.

b) Degazarea urmărește eliminarea din apă a unor gaze dizolvate (CO_2 , H_2S etc.). Ea se realizează prin încălzirea apei până la temperatura de saturație, când gazele dizolvate se

evaporă, ele fiind antrenate și evacuate de contracurenți de aer sau vapori de apă supraîncălziți.

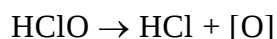
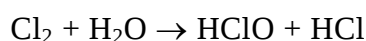
c) Coagularea este operația prin care se îndepărtează din apă particulele coloidale (cu dimensiuni de 0,001 – 1 μ) prin folosirea unor reactivi chimici numiți coagulanți. Aceste substanțe, dizolvate în apă, suferă o hidroliză puternică cu formarea unor hidroxizi insolubili cu proprietăți coloidale. Aceste particule coloidale încărcate electric, amorfe, adsorb particulele coloidale existente în apă, formând aglomerate mari și grele care se depun sub formă de sedimente.

Ex.: cei mai folosiți coagulanți în tratarea apei sunt electroliții, respectiv săruri de fier și de aluminiu: FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. De exemplu, sulfatul de aluminiu reacționează cu dicarbonații de Ca și Mg, cu formarea precipitatului floconos de hidroxid de Al, conform reacțiilor:



d) Dezinfectarea (sterilizarea) apei se poate realiza prin procedee fizice (cu ultrasunete, ultraviolete etc.) sau prin procedee chimice (cu clor gazos, hipoclorit de sodiu, clorură de var, cloramină, ozon, permanganat de potasiu etc.).

Cel mai des se fac dezinfectări ale apei cu clor gazos, Cl_2 (procedeu numit clorinare) sau cu hipoclorit de sodiu, NaClO . Aceste substanțe, în apă, pun în libertate oxigen atomic $[\text{O}]$ foarte reactiv, care distruge bacteriile prin oxidare:



Aceste substanțe nu trebuie folosite în exces (de exemplu, cantitatea necesară de clor gazos este de 0,8 – 1,2 g Cl_2 / m³ de apă), deoarece apa va căpăta un miros și gust neplăcut.

6.2. Procese de corectare a calității apei industriale

Prin operațiile de tratare a apei naturale prezentate anterior nu se elimină din apă sărurile solvite și toate gazele dizolvate.

Este necesară deci o corectare a calității apei industriale, care are ca scop eliminarea totală a sărurilor existente în apă și a gazelor dizolvate.

Procedeele practice prin care se realizează corectarea calității apei sunt:

- **dedurizarea apei**; ea urmărește eliminarea sărurilor de Ca și Mg ce constituie duritatea totală a apei, cu obținerea apei dedurizate;

- **deionizarea (demineralizarea) apei** are drept scop eliminarea tuturor sărurilor solvite în apă, cu obținerea apei deionizate (demineralizate);

- **degazarea apei** urmărește eliminarea gazelor dizolvate în apă (O_2 , CO_2 , H_2S etc.), gaze care împreună cu apa provoacă coroziunea pieselor metalice.

Dedurizarea și demineralizarea apei se realizează prin două tipuri de procedee:

- procedee fizice: încălzire, distilare, electroliză, electrodializă, congelare etc.

- procedee chimice, distingându - se:

- procedee bazate pe folosirea unor reactivi chimici de precipitare. Așa sunt: procedeul var ÷ sodă, procedeul sodă ÷ sodă și procedeul cu fosfat trisodic;

- procedee bazate pe reacții de schimb ionic, prin folosirea schimbătorilor de ioni.

a) Încălzirea apei până în apropierea punctului de fierbere conduce la eliminarea dicarbonaților de Ca și Mg (care reprezintă duritatea temporară) sub formă de carbonați insolubili:



Acești carbonați se separă din apă prin decantare și filtrare, obținându-se apă parțial dedurizată.

b) Distilarea constă în încălzirea și vaporizarea apei, urmată de condensarea separată a vaporilor, cu obținerea apei distilate (apă deionizată). Se realizează în instalații simple, numite distilatoare.

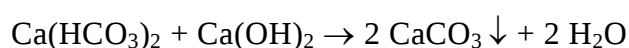
c) Electrodializa constă în separarea sărurilor dizolvate în apă, sub influența curentului electric. Pentru aceasta se utilizează dispozitive numite electrodializoare în care piesa principală este o membrană permeabilă pentru ioni, dar impermeabilă pentru moleculele de apă.

d) Procedee chimice bazate pe folosirea reactivilor chimici de precipitare:

Drept reactivi chimici de precipitare se folosesc: laptele de var $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$, soda calcinată Na_2CO_3 , soda caustică $NaOH$ și fosfatul trisodic Na_3PO_4 . Aceștia reacționează cu sărurile de Ca și Mg solubilizate în apă, trecându-le sub formă de precipitate insolubile și decantabile.

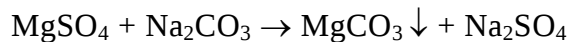
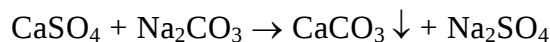
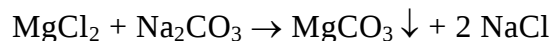
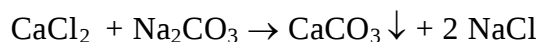
- **procedeul var ÷ sodă:**

Varul $Ca(OH)_2$ reacționează cu sărurile care determină duritatea temporară, iar soda Na_2CO_3 reacționează cu sărurile care determină duritatea permanentă, trecându-le sub formă de precipitate decantabile:

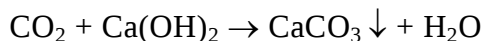
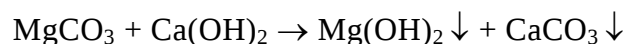




respectiv:



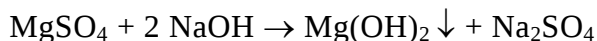
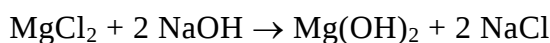
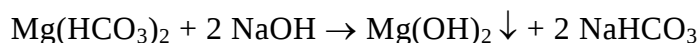
În plus, varul reacționează cu MgCO_3 (puțin solubil) și CO_2 dizolvat în apă:



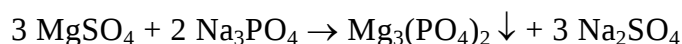
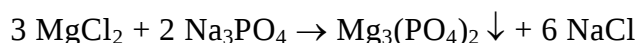
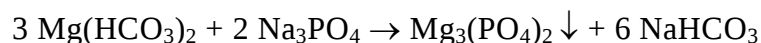
Metoda var ÷ sodă este destul de eficientă, dar mai puțin economică, fiind necesar un consum mare de reactivi de precipitare. Se obțin ape dedurizate care au o duritate reziduală de 1 – 1,5 °dG.

- procedeul sodă ÷ sodă și procedeul cu fosfat trisodic:

În locul sodei calcinate (Na_2CO_3) se pot folosi soda caustică (NaOH) sau fosfatul trisodic (Na_3PO_4), care reacționează cu sărurile care dau duritatea totală, rezultând precipitate decantabile:



În mod identic au loc reacțiile sodei cu sărurile de calciu.



În mod identic au loc și reacțiile fosfatului cu sărurile de calciu. Fosfații rezultați din aceste reacții sunt folosiți în obținerea îngrășămintelor fosfatice.

Metoda permite obținerea unor ape cu duritatea sub 1 °dG.

e) Procedeul chimic bazat pe reacții de schimb ionic, prin folosirea schimbătorilor de ioni:

Procedeul cu schimbători de ioni este o metodă modernă și foarte eficăce, permițând obținerea de ape cu duritate sub 0,1 °dG.

Schimbătorii de ioni sunt substanțe solide, microporoase, naturale sau sintetice, anorganice sau organice, insolubile în apă, care au proprietatea de a-și schimba ionii proprii cu ioni de același tip dintr-o soluție care traversează schimbătorul.

În acest sistem eterogen solid ÷ lichid (adică, schimbător de ioni ÷ soluția unui electrolit) au loc reacții de schimb ionic, procese care fac parte din categoria reacțiilor de dublu schimb.

După felul ionilor de schimb din structura lor chimică, există:

- **schimbători de cationi** sau **cationiți** (de ex.: R^-H^+ , R^-Na^+ , ...);

- **schimbători de anioni** sau **anioniți** (de ex.: R^+OH^- , R^+Cl^- , ...),

unde R reprezintă structura solidă a schimbătorului pe care sunt localizate sarcinile negative sau pozitive compensate de ionii de schimb (H^+ , Na^+ , ... sau OH^- , Cl^- , ...).

După natura lor, schimbătorii de ioni se împart în:

- schimbători de ioni anorganici sau minerali: din această categorie fac parte permutiții (artificiali) și zeoliții (naturali sau sintetici), care sunt în general aluminosilicați;

- schimbători de ioni organici; din această categorie fac parte cărbunii fosili modificați prin tratamente chimice (de ex.: prin sulfonare), schimbătorii pe bază de celuloză modificată chimic și rășinile sintetice schimbătoare de ioni (de ex.: rășini fenolformaldehidice sulfonate, rășini poliacrilice carboxilate, rășini polistiren-sulfonice etc.).

Calitatea unui schimbător de ioni este reflectată de un indicator numit capacitate de schimb ionic care reprezintă cantitatea de ioni schimbați (în g sau mval) de o anumită cantitate de schimbător (1 g, 100 g sau 1 m³).

Pentru caracterizarea tehnică a unui schimbător de ioni, în scopul utilizării lui eficiente în procesele de schimb ionic, este necesar să se cunoască o serie de caracteristici mecanice (rezistența la compresiune), fizice (stabilitatea termică, densitatea, volumul interstițial, conductivitatea electrică), chimice (stabilitatea chimică în funcție de pH, rezistența la acțiunea unor agenți oxidanți, capacitatea de schimb și selectivitatea față de anumiți ioni).

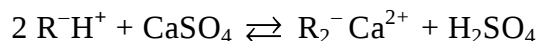
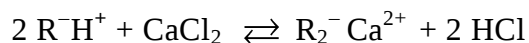
Este important de amintit că schimbătorii de ioni au o proprietate esențială și anume, posibilitatea regenerării lor (sau a reactivării lor), deoarece procesele de schimb ionic sunt reversibile în aceste sisteme. Aceasta face posibilă refolosirea unui schimbător de ioni într-un număr foarte mare de cicluri de dezactivare / activare.

În practica industrială, pentru dedurizarea și demineralizarea apei se folosesc cationiți și anioniți sintetici dispuși separat, în coloane de diferite mărimi (în funcție de volumul de apă tratată).

Procesele de schimb ionic pe schimbătorii de ioni se realizează în două etape:

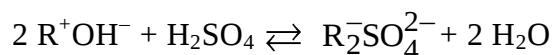
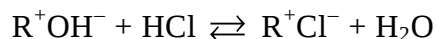
a) decationizarea apei pe cationiți (de ex.: R^-H^+):





În mod identic se produc și reacțiile sărurilor de Mg din apă. Se constată că apa rezultată (apă decationizată sau dedurizată) are un caracter acid ($pH < 7$).

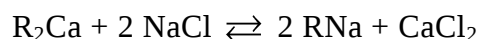
b) deionizarea apei pe anioniți (de ex.: $R^{+}OH^{-}$):



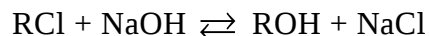
Apa obținută este lipsită de cationi și de anioni, de aceea se numește apă deionizată (demineralizată).

Regenerarea schimbătorilor de ioni (cationiți sau anioniți) se face în funcție de natura lor, prin spălare cu soluții diluate de electroliți. Pentru cationiți se folosesc soluții diluate (2 – 10 %) de NaCl, HCl sau H_2SO_4 , iar pentru anioniți se folosesc soluții diluate (5 – 10 %) de NaOH, NH_4OH sau Na_2CO_3 . Procesul de regenerare este tot o reacție de dublu schimb ionic:

- pentru cationitul dezactivat (de exemplu, R_2Ca) reacțiile sunt:



- pentru anionitul dezactivat (de exemplu, RCl) reacțiile sunt:



Ciclurile de exploatare ale schimbătorilor de ioni includ următoarele faze: afânarea schimbătorului (care împiedică tasarea masei lui), regenerarea (pentru recăpătarea capacității de schimb), spălarea (pentru îndepărtarea soluțiilor de regenerare) și dedurizarea ÷ demineralizarea.

6.3. Epurarea apelor reziduale

Apele reziduale din întreprinderi și gospodării sunt ape uzate, numite **ape reziduale**, ele fiind încărcate cu diverse substanțe poluante.

Ansamblul de operații care au drept scop reducerea impurificatorilor din apele reziduale sub limitele care nu alterează calitatea apelor naturale în care se deversează, constituie **epurarea** sau **tratarea apelor reziduale**.

Procedeele tehnologice de epurare a apelor reziduale se elaborează în funcție de specificul impurificatorilor și pot fi:

- separarea și reținerea mecanică a solidelor în suspensie prin decantare, filtrare, centrifugare, coagulare etc.;
- extracția selectivă cu solvenți, striparea cu aer sau cu abur, evaporarea, absorbția, adsorbția etc., pentru reținerea solidelor și a gazelor dizolvate;
- recuperarea substanțelor ionice prin schimb ionic selectiv cu ajutorul schimbătorilor de ioni;
- neutralizarea, coagularea, precipitarea, oxido - reducerea și chiar arderea, ca procedee chimice;
- procedee biologice de fermentare aerobă în prezența unor microorganisme care consumă impurificatorii organici biodegradabili (cu obținerea biogazului).

Capitolul X. COMBUSTIBILI

Combustibilii sunt substanțe sau amestecuri de substanțe care, în urma unei reacții chimice de ardere (**combustibili chimici**) sau în urma unei reacții nucleare (**combustibili nucleari**), produc o cantitate mare de căldură.

1. COMBUSTIBILI CHIMICI

Combustibilii chimici sunt materiale, în general de proveniență organică, prin a căror ardere (oxidare) se dezvoltă căldură folosită în industrie și în economia casnică.

Comburații sau agenții de ardere sunt substanțe sau amestecuri de substanțe care asigură (întrețin) arderea unui combustibil chimic.

Ex.: aerul, O₂, azotații etc.

Combustibilii chimici se clasifică după o serie de criterii (Tabelul X.1):

- a) *după starea lor de agregare*, în condiții obișnuite de păstrare și de întrebuințare, există:
 - combustibili chimici **solizi**;
 - combustibili chimici **lichizi**;
 - combustibili chimici **gazoși**.
- b) *după modul de obținere* (după proveniența lor) se disting:
 - combustibili chimici **naturali** (fosili sau minerali), care se găsesc în scoarța terestră, de unde se extrag. Ei se pot folosi ca atare (de ex.: gazele naturale) sau după o prelucrare sumară (de ex.: țițeiul, cărbunii, lemnul etc.);
 - combustibili chimici **artificiali**, care se obțin prin prelucrarea celor naturali prin procese pur fizice (de ex.: distilarea țițeiului) sau prin procese fizice asociate cu transformări chimice (de ex.: cracarea păcurii primare, distilarea cărbunelui etc.);
 - combustibili chimici **sintetici**, se obțin prin sinteză chimică (de ex.: combustibilii obținuți prin hidrogenarea cărbunilor sau prin reacția dintre CO și H₂ etc.).

Tabelul X.1. Clasificarea combustibililor chimici.

Proveniență Stare de agregare	Naturali	Artificiali	Sintetici
Solizi	cărbuni: turbă, lignit, cărbune brun, huilă, antracit lemn șisturi bituminoase	mangal cocs de cărbune semicocs și cocs cocs de petrol brichete de cărbune	
Lichizi	țiței	benzină petrol lampant motorină păcură gaze lichefiate	benzine sintetice lampant sintetic alcool metilic
Gazoși	gaze naturale gaze de sondă	gaz de apă gaze de cocserie gaze de cracare gaze de furnal gaze de rafinărie biogaz	acetilenă metan sintetic hidrogen

Din punct de vedere industrial, un material poate fi considerat combustibil, dacă îndeplinește următoarele condiții:

- se găsește în natură în cantități mari sau, se poate produce ușor pe cale artificială;
- are temperatura de aprindere scăzută;
- își menține constante în timp caracteristicile fizico - chimice și tehnologice;
- nu degajă în urma arderii substanțe corozive, toxice sau nocive;
- nu are o altă întrebuințare mai utilă din punct de vedere economic.

1.1. Caracteristicile combustibililor chimici

O caracterizare completă a unui combustibil chimic presupune cunoașterea, în afară de starea lui fizică și de proveniență, și a unor caracteristici, precum: compoziția chimică, puterea lui calorică, cantitatea de aer necesară arderii, temperatura gazelor de ardere etc.

1.1.1. Compoziția chimică

Combustibilii chimici industriali au o compoziție foarte variată, ei fiind formați din diverse combinații ale elementelor: carbon, hidrogen, sulf, oxigen și azot, în diverse proporții.

a) Combustibili solizi:

Ei conțin diverse combinații organice ale elementelor C, H, S, O și N (care reprezintă **masa combustibilă**), alături de umiditate (U) și de substanțe minerale (M) care dau cenușa (ambele reprezintă **balastul**).

Compoziția unui combustibil solid se poate determina prin:

- **analiză chimică elementară**: ea urmărește stabilirea conținutului procentual de C, H, S, O și N din masa organică a combustibilului;
- **analiză tehnică**: ea determină umiditatea, materiile volatile, cenușa și cărbunele fix din combustibil.

Datele analizelor elementare și tehnice pentru un combustibil solid se pot reda grafic, precum se prezintă în Fig. X.1.

Compoziția chimică a unor combustibili solizi se prezintă în Tabelul X.2.

combustibil solid (în stare inițială)							
C	H	N	O	S		substanțe minerale	apă
Masă organică convențională (combinații organice)				organic	sulfuri		
Masă organică						Masă minerală	Umiditate
Masă combustibilă						Balast	
Cărbune fix (cocs)	Materii volatile					Cenușă	Umiditate
← Combustibil anhidru →							Umiditate

Figura X.1. Relații între rezultatele analizei elementare și ale analizei tehnice pentru un combustibil solid

Tabelul X.2. Compoziția chimică medie și puterea calorică pentru o serie de combustibili solizi

Combustibil	Compoziția chimică (% gravimetrice)							Puterea calorică inferioară, P _i	
	C	H	S	O	N	Cenușă	Umiditate	(kJ/kg)	(kcal/kg)
Antracit	85,6	1,8	0,7	2,0	0,9	8,0	1,0	31.192	7.450
Huilă (uscată)	75,2	4,6	0,9	8,8	0,5	8,0	2,0	28.973	6.920
Huilă (grasă)	77,4	4,7	0,7	5,3	0,9	8,0	3,0	31.275	7.470
Lignit	49,6	3,7	0,4	18,7	0,6	7,0	20,0	19.678	4.700
Turbă	40,3	3,8	-	22,1	0,8	8,0	25,0	14.528	3.470
Lemn	39,3	4,7	-	34,1	0,4	1,5	20,0	14.277	3.400
Mangal	79,0	3,1	-	11,9	-	1,0	5,0	28.596	6.830
Cocs de lignit	68,9	1,7	0,8	3,0	0,6	20,0	5,0	24.367	5.820

Carbonul este elementul principal (între 50 – 95 %) dintr-un combustibil solid. Prin arderea completă a 1 kg de carbon se obține o energie calorică de 33.440 kJ:



respectiv: $401.280 : 12 = 33.440 \text{ kJ / kg C}$.

Hidrogenul se află în proporție mai mică (2 – 6 %) în compoziția unui combustibil solid. Hidrogenul, ca și carbonul, ridică valoarea termică a combustibilului deoarece, prin arderea lui se degajă o cantitate mare de căldură:



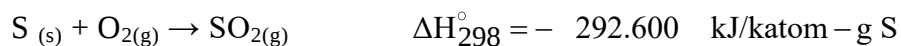
respectiv: $286.170 : 2 = 143.085 \text{ kJ / kg H}$, când apa rezultată este în stare lichidă.



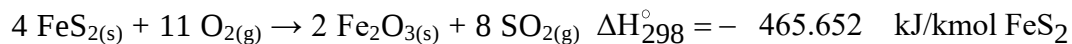
respectiv: $242.160 : 2 = 121.080 \text{ kJ / kg H}$, când apa rezultată este în stare de vapori.

Sulfur se găsește în combustibilii solizi în proporție mică (0,1 – 7 %) sub formă de combinații organice (sulfur organic), sulfuri metalice (de ex.: FeS₂, FeS = sulfur piritic) și

combinații anorganice oxigenate (de ex.: sulfați). La procesul de ardere participă doar sulfurul organic și cel piritic:



respectiv: $292.600 : 32 = 9.143,75 \text{ kJ / kg S organic.}$



respectiv: $465.652 : 2 \times 32 = 7.275,8 \text{ kJ / kg S piritic.}$

Deși arderea sulfurului produce o mare cantitate de căldură, totuși acest element este dăunător în procesul de ardere a combustibilului deoarece SO_2 format distruge prin coroziune piesele metalice din sistem și, în plus, are acțiune poluantă.

Azotul se găsește în cantități mici (sub 2 %) în masa combustibilului, fiind și el un element nedorit. Azotul consumă o parte din căldura degajată la arderea combustibilului pentru a se încălzi până la temperatura la care gazele arse părăsesc instalația de ardere.

Oxigenul este prezent în proporții diferite (2 – 45 %) în combustibilii solizi, în funcție de natura lor. Prezența lui conduce la o scădere a valorii calorice a combustibilului, deoarece el este combinat cu o parte din carbonul și hidrogenul combustibilului, sub forme deja oxidate.

Umiditatea unui combustibil este un balast prin faptul că ea consumă o cantitate de căldură pentru a trece din stare lichidă în stare de vapori. În plus, ea mărește volumul și acțiunea corozivă a gazelor de ardere.

Cenușa este de asemenea un balast al combustibilului și micșorează puterea calorică a acestuia. În plus, cenușa poate determina o perturbare a procesului de ardere prin acumularea ei în focarul de ardere (împiedicând difuzia aerului) sau prin formarea unor conglomeratii plastice (care înglobează cantități însemnate de combustibil, blocându-l).

b) Combustibili lichizi:

Acești combustibili, cu mici excepții, provin din țiței, distingându-se trei categorii:

- **gazele lichefiate**, alcătuite din hidrocarburi parafinice și / sau olefinice cu 3 sau 4 atomi de carbon în moleculă (fracțiunile $\text{C}_3 - \text{C}_4$);
- **combustibilii lichizi distilați**, care conțin în principal hidrocarburile $\text{C}_5 - \text{C}_{10}$ (benzinele), $\text{C}_{10} - \text{C}_{15}$ (petrolul lampant) și $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ (motorinele);
- **combustibilii lichizi reziduali**, rezultă din reziduul obținut la distilarea primară a țițeiului și din reziduurile formate la cracarea termică a motorinelor sau a păcurilor. Au o compoziție foarte complexă.

b) Combustibili gazoși:

Compoziția chimică a acestor combustibili este foarte variată (Tabelul X.3), ea depinzând de originea acestora.

Pentru combustibilii gazoși principalele componente combustibile sunt: CO , H₂ , CH₄ și alte hidrocarburi, iar componentele necombustibile sunt CO₂ , O₂ , și N₂ .

Tabelul X. 3. Compoziția chimică medie și puterea calorică pentru o serie de combustibili gazoși

Gazul combustibil	Compoziția chimică (% volumetrică)							Puterea calorică inferioară, P _i	
	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO ₂	N ₂	(kJ/m ³ N)	(kcal/ m ³ N)
Hidrogen, H ₂	100	-	-	-	-	-	-	10.760	2.570
Acetilenă, C ₂ H ₂	-	-	-	100	-	-	-	56.940	13.600
Metan, CH ₄	-	-	100	-	-	-	-	35.797	8.550
Monoxid de carbon, CO	-	100	-	-	-	-	-	12.644	3.020
Gaz de apă	49	42	0,5	-	-	5	3	10.802	2.580
Gaz de cocserie	50	8	29	-	4	2	7	19.259	4.600
Gaz mixt	12	28	3	-	0,2	3	54	6.029	1.440

1.1.2. Puterea calorică

Puterea calorică, P, sau căldura de ardere a unui combustibil reprezintă cantitatea de căldură care rezultă la arderea completă a unei unități de masă (1 kg) sau de volum (1 ℓ sau 1 m³N) de combustibil.

Ea este efectul termic total pe care îl dau la ardere părțile componente carburante ale combustibilului. Prin urmare, puterea calorică a unui combustibil depinde de compoziția sa.

După cum s-a arătat anterior, majoritatea combustibililor conțin hidrogen care prin ardere formează apă. În plus, combustibilii se caracterizează și printr-un anumit procent de umiditate. Apa de reacție și apa ca umiditate se găsesc în produșii de ardere fie sub formă de vapori, fie în stare lichidă.

Deoarece cantitatea de căldură degajată la arderea unui combustibil depinde de starea de agregare a apei din produșii de ardere, în practică se deosebesc două tipuri de putere calorică: inferioară și superioară.

Puterea calorică superioară (P_s) reprezintă cantitatea de căldură degajată la arderea unității de combustibil, în cazul când produșii de ardere au temperatura de 20 °C, iar apa rezultată este în stare **lichidă**. Deci P_s include și căldura latentă de condensare a apei sub formă de vapori.

Puterea calorică inferioară (P_i) reprezintă cantitatea de căldură degajată la arderea unității de combustibil, în condițiile în care produșii de ardere sunt evacuați la temperaturi mai mari decât temperatura de condensare a vaporilor de apă, apa rezultată fiind în stare de **vapori**. Deci $P_i < P_s$ deoarece o parte din căldura de ardere se consumă pentru vaporizarea apei din produșii de ardere.

Între cele două tipuri de putere calorică există relația:

$$P_i = P_s - \frac{\lambda \cdot (U + 9 \cdot H)}{100} \quad (X.1)$$

unde: λ = căldura latentă de vaporizare a apei (în kJ / kg);

H, U = conținutul procentual de hidrogen, respectiv de umiditate din combustibil.

Puterea calorică a unui combustibil se poate determina prin două metode:

- **a) metoda de calcul** se bazează pe cunoașterea exactă a compoziției chimice elementare a combustibilului și folosește relații de calcul empirice:

- pentru combustibilii solizi se folosește relația lui Mendeleev:

$$P_i = 339,3 \cdot C + 1256 \cdot H - 109 \cdot (O - S) - 25,2 \cdot (9 \cdot H + U) \quad (X.2)$$

unde: C, H, O, S, U = conținutul procentual de carbon, hidrogen, oxigen, sulf și umiditate.

- pentru combustibilii gazoși:

$$P_i = \sum_{j=1}^n \frac{P_j \cdot c_j}{100} \quad (X.3)$$

unde: P_j = puterea calorică inferioară a componentelor combustibili puri (în kJ/m³N);

c_j = concentrația procentuală (% volumetrică) a componentelor combustibile.

Deoarece aceste relații sunt mai puțin precise, se preferă aplicarea metodei experimentale.

- **b) metoda experimentală**, permite determinarea directă a P_i a unui combustibil, folosind anumite aparate, precum:

- bomba calorimetrică: pentru combustibili solizi;

- calorimetrul Junckers: pentru combustibili lichizi și gazoși.

Aceste aparate se utilizează pe baza principiului calorimetriei (vezi cap. V.5.3). Conform acestuia cantitatea de căldură degajată la arderea unei cantități de combustibil este absorbită de o anumită cantitate de apă (care circulă prin sistem), căreia i se măsoară variația de temperatură. Cunoscând cantitatea de combustibil ars, cantitatea de apă care circulă prin

sistem în timpul arderii și variația de temperatură a apei folosite, se poate calcula din ecuația de bilanț termic puterea calorică a combustibilului.

În Tabelele X.2 și X.3 se prezintă puterile calorice inferioare ale unor combustibili folosiți mai des în practică.

Pentru a putea compara consumul de diverși combustibili, s-a introdus noțiunea de **combustibil convențional**; el este un combustibil fictiv cu o putere calorică inferioară de valoare $P_i = 7.000 \text{ kcal / kg}$. Se numește **echivalent caloric** (E_Q) al unui combustibil oarecare, raportul dintre puterea calorică a combustibilului respectiv și puterea calorică a combustibilului convențional.

Ex: pentru lignit $P_i = 4700 \text{ kcal / kg}$, iar $E_Q = \frac{4700}{7000} = 0,671$. Deci din punct de vedere caloric, o tonă de lignit echivalează cu 0,671 tone de combustibil convențional.

1.1.3. Arderea combustibililor

Pentru realizarea în condiții optime a procesului de ardere a unui combustibil este necesar să se asigure conectarea acestuia cu agentul de ardere (O_2 sau aer) și apoi să se producă aprinderea.

În funcție de starea de agregare a combustibilului și a agentului de ardere, se disting două tipuri de ardere:

- **ardere omogenă**, când cele două faze au aceeași stare de agregare, deci este caracteristică combustibililor gazoși. Procesul de ardere are loc în volum, în amestecul de combustibil și comburant;
- **ardere eterogenă**, când cele două faze sunt în stări de agregare diferite, fiind caracteristică combustibililor solizi și lichizi. Procesul de ardere are loc la suprafața de contact dintre combustibil și comburant.

Procesul de ardere al oricărui combustibil este precedat de etapa numită **aprindere**. Aceasta se poate realiza în următoarele condiții:

- existența unei anumite proporții locale între combustibil și comburant;
- existența unei surse de energie pentru încălzirea combustibilului până la temperatura lui de aprindere.

Temperatura de aprindere a unui combustibil reprezintă cea mai joasă temperatură la care începe procesul de ardere internă, ea depinzând de natura combustibilului.

Înainte de aprinderea combustibilului există un timp, numit **perioadă de inducție**, când, sub influența temperaturilor ridicate, combustibilul suportă procese de descompunere și de

oxidare. În urma acestor procese apar combinații mai simple, produși intermediari activi (de ex.: radicali, atomi sau molecule instabile) care participă la propagarea reacțiilor de ardere.

1.1.3.1. Calculul arderii combustibililor

Aprecierea cantitativă a procesului de ardere a unui combustibil se realizează prin așa numitul **calcul al arderii**, prin care se determină:

- a) cantitatea de aer necesar arderii;
- b) cantitatea și compoziția produșilor de ardere;
- c) temperatura de ardere.

a) Calculul cantității de aer necesar arderii:

Aprecierea corectă a cantității reale de aer necesare pentru arderea unui combustibil se realizează cunoscând **coeficientul excesului de aer** (α), care este caracteristic fiecărui combustibil (Tabelul X.4). El se definește prin relația:

$$\alpha = \frac{V_p}{V_t} \quad (X.4)$$

unde: V_p, V_t = volumul practic, respectiv teoretic de aer necesar arderii unității de combustibil (în m^3N).

Tabelul X.4. Valori ale coeficientului excesului de aer (α) pentru diverse tipuri de combustibili

Combustibilul	α
Cărbuni bulgări	1,50 – 2,00
Cărbuni pulbere	1,20 – 1,25
Combustibili lichizi	1,10 – 1,15
Combustibili gazoși	1,05 – 1,10

Cantitatea de aer teoretică (V_t) necesară arderii unui combustibil se poate determina prin calcule stoechiometrice, cunoscând compoziția combustibilului respectiv și reacțiile de oxidare ale elementelor combustibile constituențe.

Cunoscând pe α și V_t se determină V_p . În realitate, întotdeauna arderea combustibililor se realizează cu o cantitate mai mare de aer decât cea teoretică ($V_p > V_t$), ea depinzând de valoarea lui α , caracteristică fiecărui combustibil.

Exemplu de calcul:

Se supun arderii 100 kg cărbune care are compoziția exprimată în % gravimetrice: 75,2 % carbon, 4,6 % hidrogen, 0,9 % sulf, 8,8 % oxigen și 0,5 % azot, cenușa 8 % și umiditatea 2 %, iar coeficientul excesului de aer este $\alpha = 1,2$.

Știind că aerul conține în procente volumetrice 21 % O_2 și 79 % N_2 , să se calculeze volumul practic (V_p) de aer necesar arderii complete a combustibilului dat.

Rezolvare:

-1) pe baza reacțiilor chimice de oxidare (ardere) ale componentelor elementare se calculează cantitatea teoretică de oxigen necesară arderii elementelor combustibile din cele 100 kg cărbune:

$$\begin{array}{l} \text{- arderea carbonului:} \quad C + O_2 \rightarrow CO_2 \\ 1\text{kmol } C = 12 \text{ kg } C \dots\dots\dots 1\text{kmol } O_2 = 32 \text{ kg } O_2 \\ 75,2 \text{ kg } C \dots\dots\dots x_1 \\ \hline x_1 = 200,53 \text{ kg } O_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{- arderea hidrogenului:} \quad H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{(g)} \\ 1\text{kmol } H_2 = 2 \text{ kg } H_2 \dots\dots\dots \frac{1}{2} \text{ kmol } O_2 = 16 \text{ kg } O_2 \\ 4,6 \text{ kg } H_2 \dots\dots\dots x_2 \\ \hline x_2 = 36,8 \text{ kg } O_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{- arderea sulfului:} \quad S + O_2 \rightarrow SO_2 \\ 1\text{kmol } S = 32 \text{ kg } S \dots\dots\dots 1\text{kmol } O_2 = 32 \text{ kg } O_2 \\ 0,9 \text{ kg } S \dots\dots\dots x_3 \\ \hline x_3 = 0,9 \text{ kg } O_2 \end{array}$$

Deci, cantitatea teoretică totală de oxigen necesară arderii a 100 kg cărbune este:

$$x_{O_2}^t = x_1 + x_2 + x_3 - 8,8 = 200,53 + 36,8 + 0,9 - 8,8 = 229,43 \text{ kg } O_2$$

↓
oxigenul din combustibil

- 2) se calculează cantitatea teoretică totală de oxigen necesar arderii a 1 kg cărbune:

$$X_{O_2}^t = \frac{x_{O_2}^t}{100} = 2,2943 \text{ kg } O_2$$

sau, în volume, știind că:

$$1 \text{ kmol } O_2 = 32 \text{ kg } O_2 \dots\dots\dots 22,4 \text{ m}^3 \text{ N}$$

$$X_{O_2}^t = 2,2943 \text{ kg } O_2 \dots\dots\dots V_{O_2}^t$$

$$V_{O_2}^t = 1,606 \text{ m}^3 \text{ N de } O_2$$

- 3) se calculează volumul teoretic de aer (V_t) necesar arderii a 1 kg cărbune, ținând cont de conținutul de oxigen din aer (21 % O_2).

$$100 \text{ m}^3 \text{ N aer } \dots\dots\dots 21 \text{ m}^3 \text{ N de } O_2$$

$$V_t \text{ m}^3 \text{ N aer } \dots\dots\dots V_{O_2}^t = 1,606 \text{ m}^3 \text{ N de } O_2$$

$$V_t = 7,647 \text{ m}^3 \text{ N aer / kg cărbune ars}$$

- 4) se calculează volumul practic (V_p) de aer necesar arderii a 1 kg cărbune, cunoscând coeficientul excesului de aer ($\alpha = 1,2$) al cărbunelui:

$$V_p = \alpha \cdot V_t = 1,2 \cdot 7,647 = 9,176 \text{ m}^3 \text{ N aer / kg cărbune ars}$$

b) Calculul cantității și al compoziției produșilor de ardere:

La arderea **completă** a unui combustibil, indiferent de natura lui, rezultă un amestec de gaze de ardere ce conțin: CO_2 , H_2O (vapori), SO_2 , N_2 și O_2 . Cantitatea și compoziția produșilor de ardere se determină prin calcule stoechiometrice, cunoscând compoziția combustibilului și reacțiile de oxidare ale elementelor constituențe.

Exemplu de calcul:

Folosind datele de la exemplul de calcul precedent, să se calculeze cantitatea și compoziția gazului de ardere rezultat.

Rezolvare:

- pe baza reacțiilor de la paragraful a) se calculează volumele de gaze care se formează la arderea a 100 kg cărbune:

$$V_{CO_2} = \frac{75,2}{12} \cdot 22,4 = 140,37 \text{ m}^3 \text{ N de } CO_2$$

$$V_{H_2O(g)} = \frac{4,6}{2} \cdot 22,4 + \frac{2}{18} \cdot 22,4 = 54,01 \text{ m}^3 \text{ N de } H_2O \text{ (vapori)}$$

umiditatea

$$V_{SO_2} = \frac{0,9}{32} \cdot 22,4 = 0,63 \text{ m}^3 \text{ N de } SO_2$$

- cunoscând volumul practic de aer (V_p) consumat la ardere (determinat la paragraful a)) și știind că în aer există 79 % (volumetric) de N_2 , se calculează volumul practic de N_2 rămas din aerul folosit la ardere și care se va regăsi în gazele de ardere:

$$V_{N_2} = 0,79 \cdot 100 \cdot V_p = 0,79 \cdot 100 \cdot 9,176 = 724,904 \text{ m}^3 \text{N de } N_2$$

- cunoscând volumul de oxigen ($V_{O_2}^t$ determinat la paragraful a)) se calculează volumul de oxigen în exces (nefolosit):

$$V_{O_2}^{\text{exces}} = V_{O_2}^t \cdot (\alpha - 1) \cdot 100 = 1,606(1,2 - 1) \cdot 100 = 32,12 \text{ m}^3 \text{N de } O_2$$

- se determină volumul total al gazelor de ardere:

$$\begin{aligned} V_{g \text{ a}} &= V_{CO_2} + V_{H_2O(g)} + V_{SO_2} + V_{N_2} + V_{O_2}^{\text{exces}} = \\ &= 140,37 + 54,01 + 0,63 + 724,904 + 32,12 = 952,034 \text{ m}^3 \text{N} \end{aligned}$$

- se determină conținutul procentual (C_i) al fiecărui component gazos din gazele de ardere:

$$\begin{aligned} C_{CO_2} &= \frac{V_{CO_2}}{V_{g \text{ a}}} \cdot 100 = \frac{140,37}{952,034} \cdot 100 = 14,74\% \text{ CO}_2 \\ C_{H_2O} &= \frac{V_{H_2O}}{V_{g \text{ a}}} \cdot 100 = \frac{54,01}{952,034} \cdot 100 = 5,67\% \text{ H}_2\text{O (vapori)} \\ C_{SO_2} &= \frac{V_{SO_2}}{V_{g \text{ a}}} \cdot 100 = \frac{0,63}{952,034} \cdot 100 = 0,066\% \text{ SO}_2 \\ C_{N_2} &= \frac{V_{N_2}}{V_{g \text{ a}}} \cdot 100 = \frac{724,904}{952,034} \cdot 100 = 76,14\% \text{ N}_2 \\ C_{O_2(\text{exces})} &= \frac{V_{O_2}^{\text{exces}}}{V_{g \text{ a}}} \cdot 100 = \frac{32,12}{952,034} \cdot 100 = 3,37\% \text{ O}_2 \end{aligned}$$

c) Determinarea temperaturii de ardere:

Arderea unui combustibil se poate produce în diverse condiții:

- la presiune constantă: în cazul instalațiilor de ardere deschise (la presiune atmosferică);
- la volum constant: în cazul bombei calorimetrice;
- la volum și presiune variabile: în cazul motoarelor cu ardere internă.

Temperatura de ardere a unui combustibil se determină în funcție de aceste condiții de ardere, distingându-se trei tipuri de temperaturi de ardere:

- temperatura calorimetrică;
- temperatura teoretică;
- temperatura reală.

Temperatura calorimetrică (t_k) reprezintă temperatura la care se încălzesc gazele de ardere obținute la arderea completă a unui combustibil, în amestec cu cantitatea de aer teoretic necesară, în condiții adiabatice (în bomba calorimetrică). Această temperatură se poate calcula cunoscând căldurile specifice medii ale gazelor de ardere, folosind relația:

$$t_k = \frac{P_i}{V_{ga} \cdot \bar{C}_{ga}}, \text{ în } ^\circ\text{C} \quad (\text{X.5})$$

unde: P_i = puterea calorică inferioară a combustibilului (în kJ/kg sau kJ/m³N);

V_{ga} = volumul gazelor de ardere obținute la arderea unității de masă sau de volum de combustibil (în m³N);

$\bar{C}_{ga}$ = căldura specifică medie a gazelor de ardere (Tabelul X.5) la presiune constantă (în kJ / m³N · grd sau kJ / kg · grd).

Tabelul X. 5. Valori ale căldurii specifice medii pentru unii combustibili (a) și pentru gazele de ardere (b), la t °C și presiune normală

a		b	
Combustibil	$\bar{C}_{ga}$ (kJ / kg · grd)	Gazul de ardere	$\bar{c}$ (kJ / kmol · grd)
Lemn de foc	2,38 – 2,71	H ₂ , O ₂ , N ₂ (între 0 – 1700 °C)	27,988 + 0,00188 · t
Huică	1,38	H ₂ O (între 0 – 1700 °C)	33,703 + 0,00209 · t
Păcură	1,67 – 2,10	CO ₂ (între 0 – 1700 °C)	36,781 + 0,01381 · t

Temperatura teoretică de ardere (t_t) a unui combustibil este temperatura maximă sau limită care poate fi atinsă teoretic ca rezultat al arderii combustibilului. Ea se calculează ținând cont de căldura degajată în urma arderii unității de combustibil și de consumul de căldură datorat disocierii (descompunerii) parțiale a CO₂ și a vaporilor de apă, care sunt procese endoterme.

$$t_t = \frac{P_i}{m_1 \cdot \bar{c}_1 + m_2 \cdot \bar{c}_2 + \dots} \quad (\text{X.5a})$$

unde: P_i = puterea calorică inferioară a combustibilului (în kJ / kg sau kJ / m³N);

$m_1, m_2, \dots$ = cantitățile de părți componente ale produselor de ardere la 1 kg de combustibil ars (în kg);

$\bar{c}_1, \bar{c}_2, \dots$ = căldurile specifice medii pentru părțile componente ale produselor de ardere a combustibilului (în kJ/kmol · grd) (vezi Tabelul X.5).

Temperatura reală (t_r) este temperatura de ardere măsurată în condiții concrete de exploatare. Deoarece o parte din căldura degajată prin combustie se pierde în mediul exterior (prin convecție și radiație), iar arderile combustibililor sunt de obicei incomplete, rezultă că temperatura reală este mai mică decât cea teoretică ($t_r < t_t$).

Arderea combustibililor este caracterizată de un **randament termic**, care se exprimă prin raportul dintre temperatura reală și cea teoretică de ardere:

$$\eta_{\text{termic}} = \frac{t_r}{t_t} \cdot 100 \quad (\text{X.6})$$

1.2. Combustibili pentru motoare cu ardere internă

Motoarele termice sunt dispozitive care transformă energia chimică a unui combustibil în energie termică și apoi în energie mecanică. În general, motoarele cu ardere internă folosesc combustibili petrolieri obținuți prin prelucrarea țițeiului. Aceasta presupune un ansamblu de tratamente fizice și chimice, conform schemei din Fig. X.2.

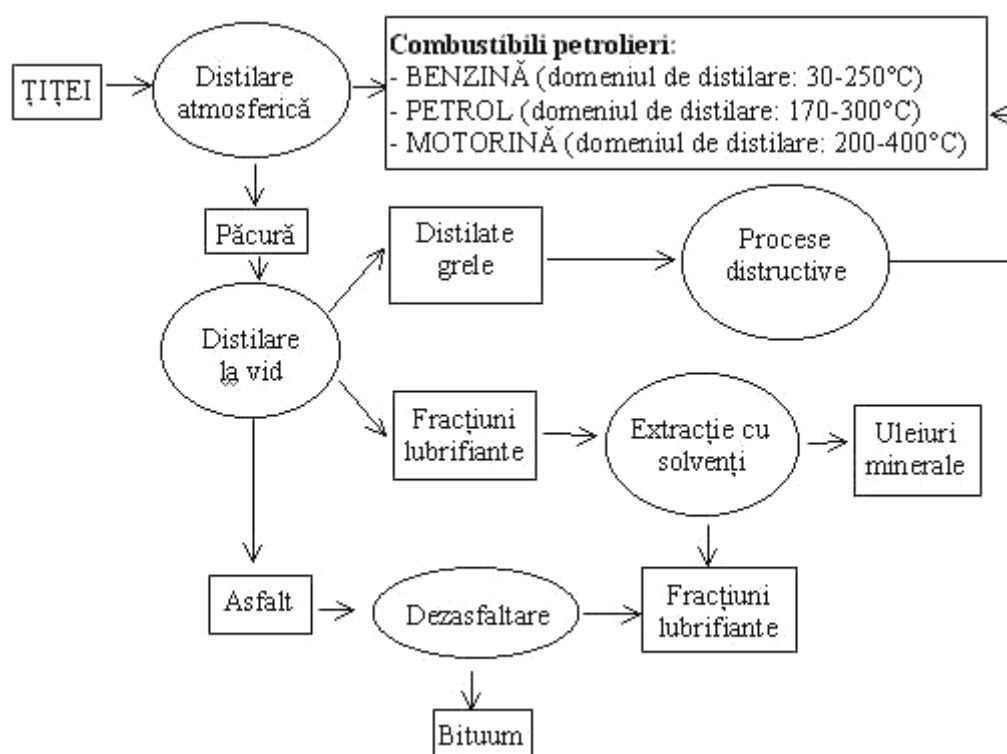


Figura X.2. Schema generală de prelucrare a țițeiului pentru obținerea combustibililor petrolieri și a lubrifianților

Combustibilii petrolieri, în funcție de caracteristicile funcționale ale motoarelor în care se utilizează și în funcție de compoziția lor chimică, se diferențiază în:

- **benzine**, folosite în motoare cu aprindere prin scânteie;
- **motorine**, utilizate în motoarele cu aprindere prin compresie;
- **petroluri**, pentru turbomotoare.

1.2.1. Benzine

Din punct de vedere chimic, benzinele sunt amestecuri de hidrocarburi $C_5 - C_{10}$ din clasa alcanilor (parafinice), cicloalcanilor (naftenice), aromatice și nesaturate cu catenă liniară (olefinice), în cantități variabile (Tabelul X.6).

Tabelul X. 6. Compoziția chimică (în %) a benzinelor românești

Tipuri de hidrocarburi	Benzine auto CO/R*			Benzine de aviație CO/R*		
	75	90	98	91 / 96	100 / 130	115 / 145
Parafinice	54 - 67	65 - 80	69 - 81	67 - 82	70 - 83	85
Naftenice	20 - 30	14 - 27	10 - 18	16 - 25	12 - 20	7
Aromatice	4 - 25	3 - 14	1 - 20	5 - 17	1 - 20	8
Olefinice	1 - 4	0,8 - 4	1 - 3,5	0,5 - 3,5	0,5 - 3,5	1

CO/R* = cifră octanică pe monocilindru determinată prin metoda *Research*.

În benzine, în general, procentul de carbon este de 80 – 82 %, iar cel de hidrogen de 14 – 15 %. Benzinele cu conținuturi mari de izoalcani (cu lanțuri puternic ramificate) sunt de calitate superioară, iar cele care conțin mulți normal – alcani cu lanțuri liniare lungi, sunt de calitate inferioară. Hidrocarburile aromatice ușoare, monociclice (de ex.: benzen, toluen, xileni), având o stabilitate chimică ridicată, îmbunătățesc proprietățile antidetonante ale benzinelor.

Caracteristici ale benzinelor:

a) Comportarea benzinelor la arderea în motor

Motoarele cu aprindere prin scânteie (produsă de bujie) realizează transformarea energiei chimice a combustibilului (benzina) în energie mecanică, prin arderea amestecului combustibil / aer într-un cilindru cu piston mobil.

Pistonul, în mișcarea sa, comprimă amestecul benzină / aer, determinând creșterea presiunii și a temperaturii. Aprinderea amestecului carburant se produce înaintea terminării

cursei de compresie. Dacă flacăra rezultată progresează treptat în camera de combustie, consumând tot amestecul, atunci are loc o **combustie fără detonație** sau o **ardere normală**.

În anumite condiții de funcționare a motorului și în cazul anumitor benzine, temperatura și presiunea gazelor nearse, pot determina autoaprinderea acestora într-o zonă aflată înaintea frontului de flacăra al arderii normale. Acest fenomen se numește **detonație**; el conduce la o serie de inconveniente în funcționarea motorului (micșorarea randamentului și a puterii motorului, scăderea temperaturii gazelor de ardere în care apar scântei și negru de fum, creșterea căldurii degajate prin pereții cilindrului ducând la supraîncălzirea pistoanelor, creșterea presiunii gazelor din cilindru și apariția de vibrații etc.)

În scopul evitării fenomenului de detonație, se urmărește prepararea unor benzine în care să predomine izoalcanii și aromatele, care rezistă la detonație.

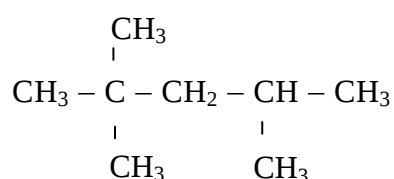
b) Cifra octanică (C.O.)

Cifra octanică este cel mai important criteriu în determinarea calității antidetonante a unei benzine. Cu cât C.O. are o valoare mai mare, cu atât benzina are o rezistență la detonație mai ridicată.

C.O. se determină prin compararea benzinei cu un **combustibil etalon** a cărui C.O. se cunoaște. Benzina analizată și combustibilul etalon trebuie să aibă o comportare identică la detonație, în condiții identice de testare.

Combustibilul etalon este un amestec de două hidrocarburi pure, cu proprietăți detonante opuse:

- **izooctanul** (C_8H_{18}), care are o structură moleculară ramificată:



Izooctanul are o stabilitate chimică mare, admite compresie maximă și este puternic antidetonant. Convențional i se atribuie C.O. = 100.

- **n - heptanul** (C_7H_{16}), care are o structură liniară:



Normal-heptanul admite o compresie mică, este foarte sensibil la aprindere prin comprimare (detonează foarte ușor). Convențional i se atribuie C.O. = 0.

Cifra octanică (C.O.) a unei benzine reprezintă procentul în volume de izooctan dintr-un combustibil etalon care are aceeași sensibilitate la detonație ca și benzina analizată, în condiții identice de testare.

Ex.: o benzină cu C.O. = 90 detonează identic ca și combustibilul etalon care conține 90 % izooctan și 10 % n - heptan.

Practic, C.O. a unei benzine se determină pe un motor monocilindru în patru timpi, cu un raport de compresie variabil, care se cuplează la un motor electric asincron (el asigură pornirea motorului și apoi turația constantă a acestuia). Determinarea C.O. pe monocilindru se poate executa fie prin metoda *Research* (C.O. / R), fie prin metoda *Motor* (C.O. / M), care diferă prin condițiile de funcționare ale monocilindrului.

c) Volatilitatea benzinelor

Volatilitatea se definește ca fiind tendința benzinelor de a trece, în anumite condiții de presiune și temperatură, din fază lichidă în fază de vapori. Această caracteristică dă informații privind comportarea benzinei în motor, respectiv posibilitatea pornirii ușoare la rece, punerea în sarcină, capacitatea de accelerare, depunerile din camera de ardere etc.

Fracțiunile ușoare din benzină influențează tensiunea de vapori a benzinei, care exprimă capacitatea combustibilului de a se vaporiza în anumite condiții de temperatură și presiune. Mărimea tensiunii de vapori dă informații privind posibilitatea apariției unor “dopuri” de vapori ce pot conduce la oprirea funcționării motorului.

d) Stabilitatea benzinelor

Stabilitatea este determinată de conținutul în gume (produse complexe de oxidare, polimerizare și condensare ale hidrocarburilor din produsul petrolier) și de tendința benzinei de a forma aceste gume exprimată prin perioada de inducție.

Perioada de inducție este timpul (în minute) ce se scurge de la punerea benzinei în contact cu oxigenul, la o presiune de 7 daN / cm² și temperatura de 100 °C, până în momentul în care începe o puternică absorbție a oxigenului de către benzină.

1.2.2. Motorine

Motorinele (combustibilii Diesel) sunt fracțiuni petroliere (conțin hidrocarburi C₁₂ – C₁₈) cu densitatea 850 – 890 kg / m³ și temperatura de fierbere de 200 – 370 °C.

Motorinele se caracterizează prin proprietăți opuse benzinei, respectiv hidrocarburile componente trebuie să se autoaprindă ușor.

Caracteristici ale motorinelor:

Motorinele se utilizează drept combustibili în motoarele Diesel, unde amestecul motorină / aer se autoaprinde datorită presiunii și temperaturii mari din cilindrul motorului.

La admisie are loc intrarea în cilindrul motorului doar a aerului. Apoi, combustibilul se injectează în aerul din cilindru, aproape de sfârșitul cursei de compresie a pistonului.

Comportarea la autoaprindere a unei motorine se apreciază cu ajutorul unor caracteristici, precum: temperatura de autoaprindere, cifra cetanică și indicele Diesel.

a) Temperatura de autoaprindere (t_a)

Temperatura de autoaprindere reprezintă temperatura minimă de încălzire la care motorina se aprinde singură (fără intervenția unei surse externe de inițiere a oxidării). Ea depinde de stabilitatea termică la oxidare a componentelor motorinei și de presiune:

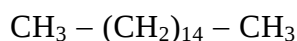
- hidrocarburile aromatice au temperatura de autoaprindere foarte ridicată, urmând apoi cicloalcanii și alcanii;
- creșterea presiunii determină scăderea temperaturii de autoaprindere.

b) Cifra cetanică (C.C.)

Cifra cetanică exprimă capacitatea de autoaprindere a motorinei; cu cât C.C. are o valoare mai mare, cu atât motorina se aprinde mai ușor. C.C. se determină prin compararea motorinei cu un **combustibil etalon** cu C.C. cunoscută. Motorina analizată și combustibilul etalon trebuie să aibă o comportare similară la autoaprindere, în condiții identice de testare.

Combustibilul etalon este un amestec de două hidrocarburi pure, cu comportare contrară la autoaprindere:

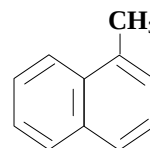
- **cetanul** ($C_{16}H_{34}$) cu structură moleculară liniară:



El are o stabilitate mică la autoaprindere, datorită formei liniare și lungimii catenei. Convențional i se atribuie C.C. = 100.

- **α - metil naftalina** ($C_{10}H_7 - CH_3$) are o moleculă biciclică:

Ea are o rezistență mare la autoaprindere, datorită moleculei sale compacte. Convențional i se atribuie C.C. = 0.



Cifra cetanică (C.C.) a unei motorine reprezintă procentul în volume de cetan dintr-un combustibil etalon, care se comportă identic la autoaprindere ca și motorina testată, în condiții similare de testare pe monocilindru.

C.C. este direct influențată de stabilitatea termică a hidrocarburilor ce intră în componența motorinei. Prin urmare C.C. crește în ordinea:

hidrocarburi aromatice < naftenice < izoparafinice < normal parafinice

c) Indicele Diesel (I.D.)

I.D. este un criteriu mai comod în aprecierea gradului de stabilitate la aprindere a unei motorine, în funcție de proprietățile sale fizice: punctul de anilină și densitatea relativă.

- **Punctul de anilină (A)** este temperatura minimă la care volume egale de motorină și anilină proaspăt distilate formează o singură fază (se amestecă complet).

El este dependent de conținutul de hidrocarburi parafinice al motorinei, crescând odată cu creșterea proporției de aceste hidrocarburi.

Punctul de anilină se determină experimental în $^{\circ}\text{C}$ și se transformă în $^{\circ}\text{F}$ (grade Fahrenheit) cu ajutorul relației :

$$A[^{\circ}\text{F}] = \frac{9}{5} \cdot t [^{\circ}\text{C}] + 32 \quad (\text{X.7})$$

- **Densitatea relativă, d_4^{20}** , reprezintă raportul dintre densitatea motorinei la $+20^{\circ}\text{C}$ și cea a apei la $+4^{\circ}\text{C}$.

Dacă determinarea experimentală s-a făcut la o altă temperatură (t), atunci d_4^{20} se calculează cu relația:

$$d_4^{20} = d_4^t + c \cdot (t - 20) \quad , \text{ în g/cm}^3 \quad (\text{X.8})$$

unde: d_4^t = densitatea relativă la temperatura t, determinată experimental;

c = coeficientul de corecție pentru temperatură (Tabelul X.7).

Tabelul X.7. Coeficientul de corecție pentru temperatură

d_4^t	c (la variația temperaturii cu 1°C)	d_4^t	c (la variația temperaturii cu 1°C)
0,70	0,000910	0,79	0,000778
0,71	0,000884	0,80	0,000765
0,72	0,000870	0,81	0,000752
0,73	0,000857	0,82	0,000738
0,74	0,000844	0,83	0,000712
0,75	0,000831	0,84	0,000699
0,76	0,000818	0,85	0,000685
0,77	0,000805	0,86	0,000673
0,78	0,000792	0,87 ...	0,000660 ...

Densitatea d_4^t se calculează cunoscând densitatea relativă aparentă (d') determinată experimental cu ajutorul densimetrelor, areometrelor, picnometrelor sau cu balanța *Mohr - Westphal* :

$$d_4^t = (0,99823 - 0,0012) \cdot d' + 0,0012, \text{ în g/cm}^3 \quad (\text{X.9})$$

unde: 0,99823 = densitatea apei la + 20 °C;

0,0012 = densitatea aerului la + 20 °C și 760 mm Hg.

O altă densitate etalon folosită practic este densitatea $d_{15,56}^{15,56}$, care se poate calcula cunoscând valoarea lui d_4^{20} :

$$d_{15,56}^{15,56} = d_4^{20} + c', \text{ în g/cm}^3 \quad (\text{X.10})$$

unde: c' = coeficientul de corecție al densității (Tabelul X.8).

Tabelul X. 8. Coeficientul de corecție al densității

d_4^{20}	c'	d_4^{20}	c'
0,700 - 0,710	0,0051	0,780 - 0,790	0,0046
0,710 - 0,720	0,0050	0,790 - 0,800	0,0046
0,720 - 0,730	0,0050	0,800 - 0,810	0,0045
0,730 - 0,740	0,0049	0,810 - 0,820	0,0045
0,740 - 0,750	0,0049	0,820 - 0,830	0,0044
0,750 - 0,760	0,0048	0,830 - 0,840	0,0044
0,760 - 0,770	0,0048	0,840 - 0,850	0,0043
0,770 - 0,780	0,0047	0,850 - 0,860 ...	0,0042 ...

Un alt tip de densitate este densitatea în grade API (American Petroleum Institute), care este scara areometrică pentru indicarea densității produselor petroliere. Această densitate se calculează cunoscând densitatea $d_{15,56}^{15,56}$:

$$d \text{ } ^\circ\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,56}^{15,56}} - 131,5, \text{ în } ^\circ\text{API} \quad (\text{X.11})$$

Cunoscând densitatea ($d \text{ } ^\circ\text{API}$) și punctul de anilină (A) se poate calcula Indicele Diesel al unei motorine:

$$\text{I.D.} = \frac{d \text{ } ^\circ\text{API} \cdot A(^{\circ}\text{F})}{100} \quad (\text{X.12})$$

I. D. se poate determina și prin folosirea nomogramei din Fig. X.3., cunoscând d^{20}_{40} API și A

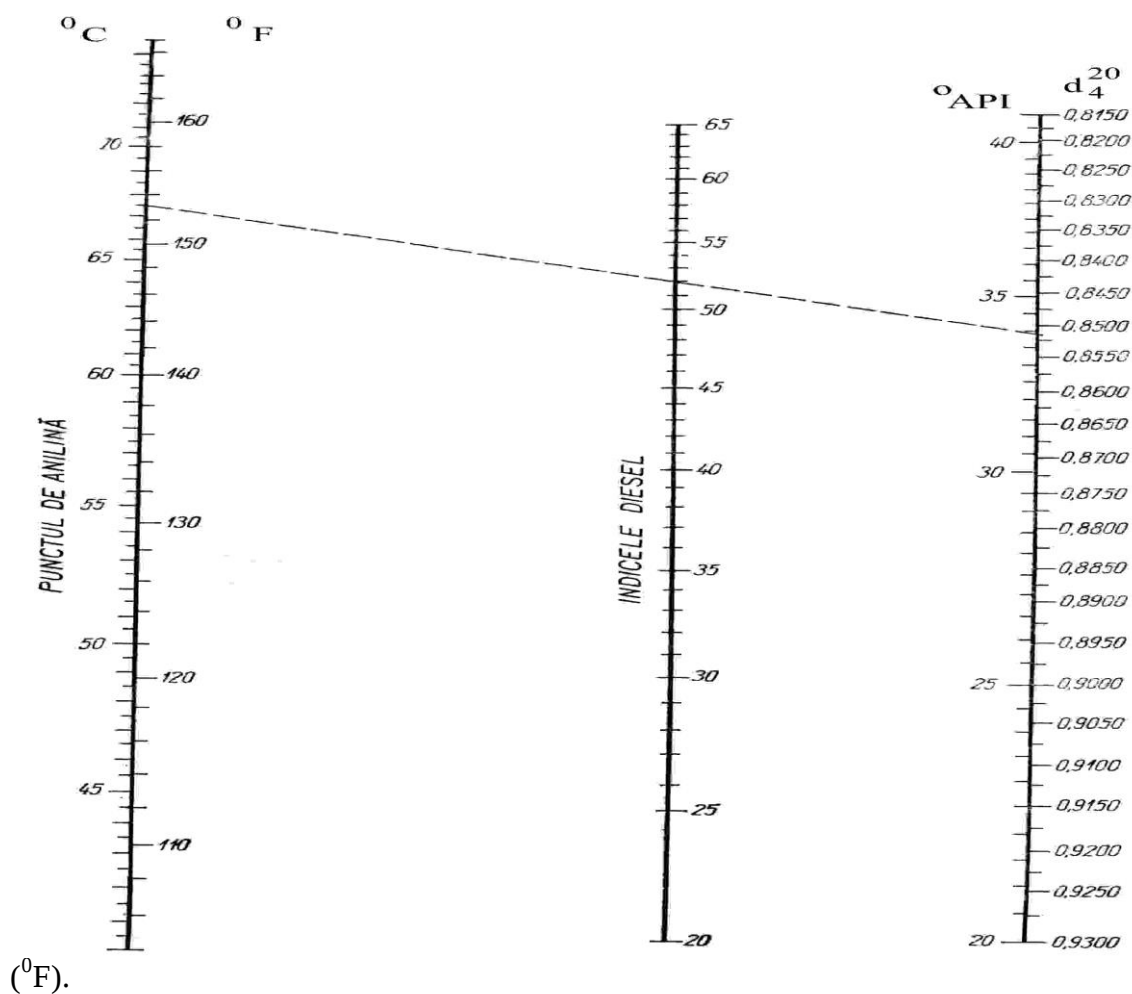


Figura X. 3. Nomograma folosită pentru determinarea
Indicelui Diesel al unei motorine

Cu cât I.D. este mai mare cu atât sensibilitatea la autoaprindere a motorinei analizate este mai ridicată. În general, I.D. pentru motorine variază între 45 – 76.

Între I.D. și C.C. ale unei motorine există o relație de tipul:

$$C.C. = \frac{2}{3} \cdot I.D. + 0,1224 t_m - 19,824 \quad (X.13)$$

unde: t_m = temperatura medie de fierbere a motorinei (în $^{\circ}C$).

d) Cifra de cocs

Cifra de cocs reprezintă cantitatea de reziduu de cocsificare ce se formează la distilarea fără aer și piroliza unei cantități de combustibil. Prin încălzirea motorinei în absența aerului, o parte din ea se volatilizează, iar restul se descompune rezultând gaze și cocs (reziduul final al procesului de cracare prelungită). Practic, determinarea cifrei de cocs se execută cu aparatul *Conradson* (cifra de cocs *Conradson*) sau cu aparatul *Rambbotton* (cifra de cocs *Rambbotton*). Cocsul rezultat se calculează cu relația:

$$\% \text{ cocs} = \frac{m_r}{m_a} \cdot 100 \quad (\text{X.14})$$

unde: m_r = masa cocsului rezultat (în g);

m_a = masa combustibilului analizat (în g).

e) Punctul de congelare

Este temperatura la care un combustibil răcit, în condiții determinate, încetează să mai curgă.

Punctul de congelare depinde de compoziția și de structura chimică a hidrocarburilor din compoziția motorinei. Hidrocarburile olefinice și izoalcanii duc la realizarea unui punct de congelare scăzut al motorinei. Acest aspect este important în procesul de alimentare al motoarelor, mai ales în condiții de temperaturi scăzute.

1.2.3. Combustibili pentru turbomotoare

Spre deosebire de motoarele termice cu piston, unde aerul (care participă la producerea forței motrice) este introdus în mod discontinuu, turbomotoarele se bazează pe un flux continuu de aer.

Arderea combustibilului este aici precedată de o comprimare prealabilă realizată de un compresor pus în funcțiune de un motor. Turbomotorul este deci o turbină căreia fluidul îi cedează o parte din energia sa în scopul punerii în funcțiune a compresorului, restul de energie fiind utilizat pentru a propulsa vehicolul (de ex., avioanele).

Arderea se produce continuu într-un gaz precomprimat și preîncălzit. Viteza de intrare a aerului este foarte mare. Arderea se realizează în condiții termice care depind de temperatura maximă admisibilă la intrarea în turbină. Sub influența căldurii degajate în procesul de ardere, viteza fluidului crește, dar presiunea scade ușor. Se poate considera că arderea se produce izobar.

Caracteristicile combustibililor pentru turbomotoare:

a) Caracteristici de ardere

Din această categorie fac parte **testul de fum** și **cifra de luminozitate**.

Testul de fum dă informații privind tendința de formare a unor depuneri de cărbune datorită descompunerii termice a combustibilului pe pereții metalici ai camerei de ardere. Aceste depuneri pot continua să ardă după oprirea motorului, determinând supraîncălziri locale și deteriorări ale pieselor metalice.

Tendința de formare a depunerilor de cărbune se estimează în raport cu înălțimea flăcării cu care combustibilul arde fără să producă fum (I.F.F.); ea depinde de structura și masa moleculară a hidrocarburilor din componența combustibilului și de prezența compușilor cu sulf. Hidrocarburile parafinice cu catenă normală au I.F.F. ridicate. Odată cu scăderea lungimii catenei și cu creșterea ramificării ei, I.F.F. scade. Hidrocarburile aromatice au cele mai joase I.F.F.

Cifra de luminozitate. Gazul de ardere realizează un schimb de căldură cu pereții metalici din sistem prin convecție și radiație. Puterea unui motor este limitată de temperatura acestor părți metalice. Un combustibil care arde cu o flacără luminoasă determină încălzirea mai puternică a pieselor metalice, în comparație cu un combustibil care arde cu o flacără neluminoasă, transparentă și clară. Aceasta va permite o îmbunătățire a performanțelor motorului. Determinarea cifrei de luminozitate se realizează cu ajutorul luminometrelor. Hidrocarburile parafinice normale și ramificate dau flacăra clară și au cifre de luminozitate mari. Urmează naftenele și apoi aromatele.

b) Densitatea

Densitatea permite calcularea greutateii combustibilului turbo care, corelată cu puterea calorică, face posibilă determinarea unor date tehnice ale avionului (decolarea, performanțele lui etc.). În general densitatea combustibililor turbo are valori de $0,75 - 0,85 \text{ g / cm}^3$.

c) Volatilitatea

Combustibilii turbo sunt supuși la condiții foarte variate de temperatură și presiune la altitudini mari; pierderea prin vaporizare poate lua forma unei fierberi puternice a combustibilului. Presurizarea rezervoarelor de combustibil conduce la creșterea greutateii avionului. Prezența aerului dizolvat favorizează vaporizarea și spumarea combustibilului la altitudini mari. Aceste condiții specifice ale zborului la altitudine impun condiția de 2 - 3 psi tensiune de vapori.

1.2.4. Ameliorarea caracteristicilor combustibililor (aditivarea)

Aditivii sunt compuși chimici care se adaugă în compoziția unui combustibil în scopul îmbunătățirii calității și deci, a performanțelor acestuia.

Aditivii îndeplinesc următoarele funcții într-un combustibil:

- protejează combustibilul față de acțiunea de degradare a agenților fizici și chimici cu care vin în contact;
- protejează motorul de producții care rezultă în timpul funcționării lui;
- conferă caracteristici noi combustibilului.

Tipurile de aditivi ce se utilizează în practică sunt în funcție de compoziția combustibilului și de domeniul de utilizare a acestuia (Tabelul X.9).

Tabelul X.9. Unele tipuri de aditivi pentru combustibili

Categoria de aditivi	Substanța activă	Acțiunea
1. Aditivi pentru benzine:		
Aditivi antidetonanți	- tetraetilul de plumb, $(C_2H_5)_4Pb$ - tetrametilul de plumb, $(CH_3)_4Pb$ - dietil de seleniu etc.	- în cantități mici ei preîntâmpină fenomenul de detonație; - cresc cifra octanică a benzinei.
Aditivi împotriva formării depunerilor	- trimetil fosfatul - metil - etil fosfatul etc.	- înlătură formarea depunerilor incandescente ce pot determina aprinderea secundară a amestecului carburant
Aditivi degivranti	- eteri glicolici - dimetilformamidă - alcooli inferiori etc.	- împiedică formarea gheții pe carburator
Aditivi anticorozivi	- alcooli alifatici - acizi grași - aminofosfați etc.	- reduc corodarea pieselor metalice care vin în contact cu benzina
2. Aditivi pentru motorine:		
Aditivi acceleratori	- azotat de etil - nitrobenzen - nitrometan etc.	- măresc viteza proceselor de oxidare inițială și favorizează procesul de ardere; - cresc valoarea cifrei cetanice
Aditivi anticongelanți	- parafin - fenoli - produși de condensare ai naftalinei cu derivați halogenați etc..	- împiedică formarea cristalelor de hidrocarburi parafinice
Aditivi anticorozivi	- săruri de amoniu - amine grase clorurate - antrachinona etc.	- reduc acțiunea corozivă a motorinei și a gazelor de ardere
Aditivi contra fumului	- sulfonații de bariu	- reduc emisia negrului de fum din gazele de ardere

3. Aditivi pentru combustibilii turbomotoarelor:		
Aditivi inhibitori de gume	- dietil - aminoetil - acrilatul - didecilmecrilatul etc.	- cresc sensibilitatea termică și împiedică formarea de depuneri
Aditivi degivranți	- alcool izopropilic - glicolul în amestec cu glicerina etc.	- evită formarea de gheață și înfundarea filtrelor

Capitolul XI. MATERIALE AUXILIARE

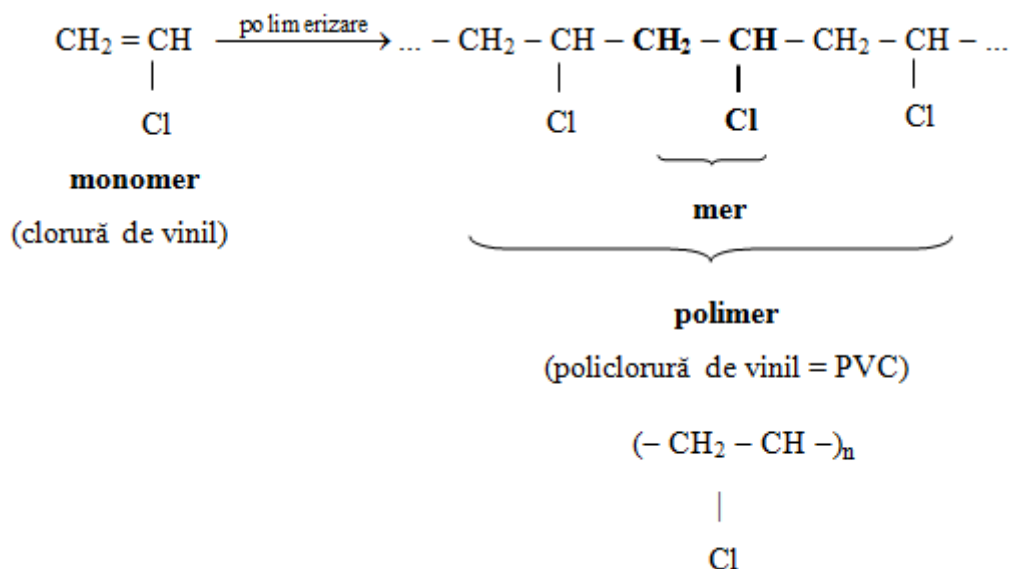
FOLOSITE ÎN INDUSTRIE

1. COMPUȘI MACROMOLECULARI (POLIMERI)

*Compușii macromoleculari sau polimerii sunt substanțe formate din molecule foarte mari numite **macromolecule**, ce rezultă prin înlanțuirea unui număr ridicat de molecule mici de **monomer**.*

O macromoleculă este alcătuită din sute sau mii de unități structurale identice numite **meri** sau **unități de bază**, legate între ele prin legături covalente.

Ex.: polimerizarea clorurii de vinil



Numărul de meri care intră în constituția catenei principale reprezintă **gradul de polimerizare (GP sau n)** al polimerului. Între gradul de polimerizare și masa moleculară a polimerului există relația:

$$\overline{\text{GP}} = \frac{\overline{\text{M}}}{m} \quad (\text{XI.1})$$

unde: $\overline{\text{GP}}$ = gradul de polimerizare mediu al polimerului;

$\overline{\text{M}}$ = masa moleculară medie a polimerului;

m = masa moleculară a unității structurale (a merului).

O **serie polimer omoloagă** este o serie de molecule care au aceeași compoziție chimică dar se deosebesc între ele prin gradul de polimerizare:

$$R - (A)_{n_1} - R \quad \text{și} \quad R - (A)_{n_2} - R \quad \text{unde} \quad n_1 \neq n_2$$

Primul termen dintr-o serie polimer omoloagă se numește **monomer**, iar următorii dimer, trimer etc. Termenii inferiori ai seriei polimer omoloage se numesc **oligomeri**, iar termenii superiori (care au caracter macromolecular) se numesc **polimeri**.

1.1. Clasificări ale compușilor macromoleculari

Există mai multe posibilități de a clasifica substanțele macromoleculare, după cum urmează:

a) După modul de obținere sau după proveniență, există:

- **compuși macromoleculari naturali**; din această categorie fac parte polihidrocarburile (cauciucul natural și gutaperca), polizaharidele (celuloza, amidonul, glicogenul, guma arabică etc.), polipeptidele sau proteinele (cazeina, gelatina, fibroina, cheratina etc.) și acizii nucleici (acizii ribonucleici și dezoxiribonucleici);
- **compuși macromoleculari artificiali**, obținuți prin modificarea chimică a unor compuși macromoleculari naturali. Astfel, din celuloză se obțin poliacetatul de celuloză, polinitratul de celuloză etc.;
- **compuși macromoleculari sintetici**, ce se obțin prin sinteză chimică plecând de la substanțe cu moleculă mică. Din această clasă fac parte cei mai mulți dintre polimerii folosiți în prezent: cauciucurile, masele plastice și fibrele sintetice.

b) După natura atomilor care intră în alcătuirea catenei de bază se disting:

- **compuși macromoleculari homocatenari**; ei au catena de bază alcătuită dintr-un singur tip de atomi (de ex.: atomi de carbon).

Ex.: poliesteri vinilici și cei dienici.

- **compuși macromoleculari heterocatenari**; au catena de bază formată din atomi diferiți (de ex.: atomi de carbon, oxigen, azot, sulf, siliciu).

Ex.: poliesterii, poliamidele, poliuretanii, siliconii.

c) După forma macromoleculelor, se disting:

- **compuși macromoleculari liniari**, formați din catene (lanțuri) lungi;
- **compuși macromoleculari ramificați**, formați din macromolecule liniare la care însă, pe catena principală se află ramificații;
- **compuși macromoleculari reticulați** (tridimensionali); ei sunt formați din catene lungi, unite între ele prin legături chimice și formând o rețea spațială (Fig. XI.1).

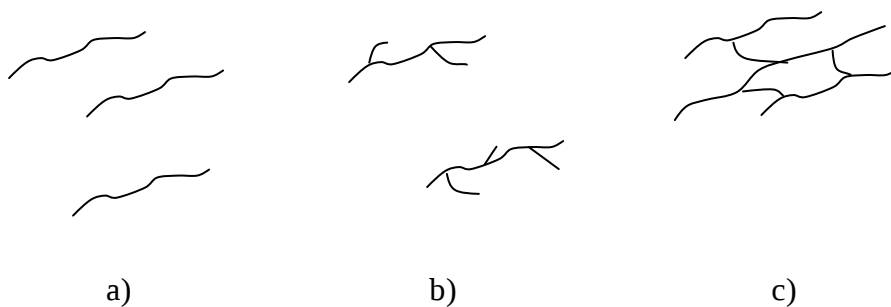


Figura XI.1. Macromolecule: a) liniare, b) ramificate și c) reticulate

d) După proprietățile termomecanice polimerii se împart în:

- **elastomeri** sau **cauciucuri**, care se caracterizează printr-o înaltă elasticitate la temperatură ordinară;
- **plastomeri** sau **mase plastice**, ce se pot prelucra prin formare la cald în scopul obținerii pieselor rigide cu formă dorită;
- **polimeri filabili**; ele sunt substanțe macromoleculare ce pot fi filate din topitură sau din soluție, în scopul obținerii **firelor** și **fibrelor** cu rezistență mecanică mare.

e) După comportarea la încălzire, materialele plastice sunt:

- **materiale termoplastice**; ele pot fi supuse la înmuieri (topiri) repetate fără a suferi transformări chimice și pot fi prelucrate la cald prin diverse procedee (extrudere, injecție, presare, calandare etc.);
- **materiale termoreactive** (termorigide); ele prin încălzire se înmoaie temporar (permițând prelucrarea lor), după care se solidifică ireversibil încă la cald, devenind termorigide. Prin reîncălzire nu pot fi retopite.

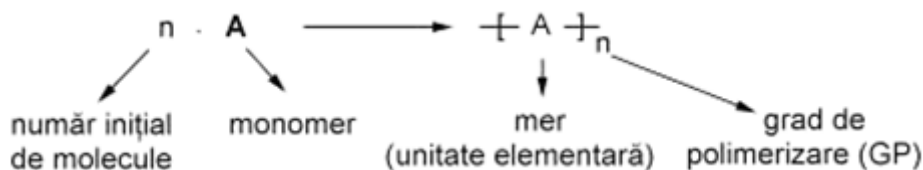
f) După natura mecanismului de obținere a polimerului se deosebesc compuși macromoleculari de polimerizare în lanț, de poliadiție și de policondensare.

1.2. Obținerea compușilor macromoleculari

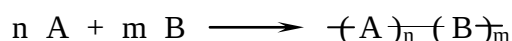
Produsele sintetice macromoleculare sunt rezultatul unor procese chimice numite **polireacții** (uzual, **polimerizări**).

*Reacția de polimerizare reprezintă procesul chimic de unire a unui număr oarecare (de obicei mare) de molecule mici de monomer identice sau diferite, cu formarea de dimeri, trimeri, ... , **polimeri**.*

În forma cea mai generală, polimerizarea poate fi reprezentată astfel:



Dacă la procesul de polimerizare participă monomeri cu structuri diferite, procesul se numește **copolimerizare**, conducând la formarea de **copolimeri**. Ei sunt polimeri înalți, cu o structură în care alternează unitățile de bază:



După valorile gradului de polimerizare se disting:

- **polimeri inferiori**, când $n = 2 - 10$ unități elementare. În acest caz prin polimerizare rezultă specii chimice bine definite, cu o masă moleculară netă (M) mică, care este un multiplu întreg al masei moleculare a monomerului;

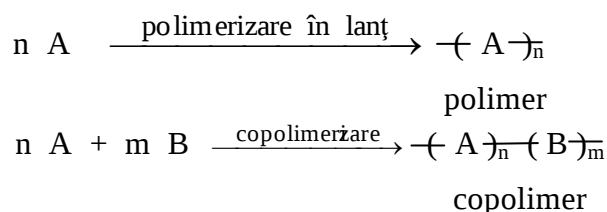
- **polimeri superiori (înalți)**, când n are valori de ordinul sutelor, miilor de unități elementare. Macromoleculele lor au mase moleculare mari, de ordinul sutelor de mii. În acest caz, prin polimerizare înaltă rezultă amestecuri de macromolecule cu n diferit, deci se vorbește de o masă moleculară medie ($\bar{M}$) a polimerului. Polimerizarea înaltă constituie astăzi principala reacție chimică de obținere a diverselor tipuri de polimeri.

După mecanismul reacției de polimerizare și după natura monomerilor utilizați, procesele de sinteză ale polimerilor au fost grupate în două categorii:

- **polimerizări aditive sau înlănțuite**,
- **polimerizări condensative**, cu două variante distincte: **policondensarea** și **poliadiția**.

a) Polimerizări aditive (înlănțuite):

Polimerizarea în lanț se produce prin reacția de unire sau legare (prin covalențe) a unui număr mare de molecule de monomeri (identici sau diferiți), cu formarea lanțului macromolecular, **fără a se elimina un compus secundar** cu moleculă mică. Este o reacție **în lanț**, energia necesară inițierii lanțului (ruperii primelor legături) fiind superioară energiei necesare continuării procesului de reacție.



La acest tip de polimerizare **pot participa doar molecule cu caracter nesaturat** (ce conțin legături duble, triple) sau **molecule ce conțin cicluri**. În macromolecula rezultată, unitatea structurală care se repetă are aceeași compoziție elementară ca și monomerul.

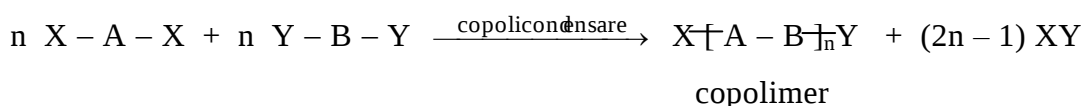
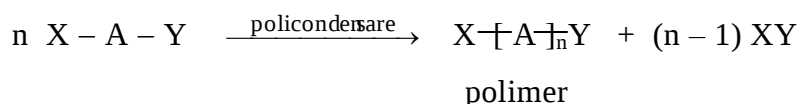
Reacțiile de polimerizare pot decurge prin mecanism radicalic (specific polimerizării vinilice) sau prin mecanism ionic (anionic sau cationic). În aceste procese, activarea moleculei de monomer, precum și viteza de polimerizare sunt influențate de factori precum: temperatura, lumina, radiații γ sau β , ori prezența unor catalizatori specifici.

Polimerizarea și copolimerizarea în lanț sunt mult utilizate la scară industrială în vederea obținerii unei game de polimeri cu diverse destinații și utilități, precum:

- polietilena, prin polimerizarea etenei (etilenei);
- polipropilena, prin polimerizarea propenei (propilenei);
- poliizobutena, prin polimerizarea izobutenei (izobutilenei);
- policlorura de vinil (PVC), prin polimerizarea clorurii de vinil;
- poliacetatul de vinil, prin polimerizarea acetatului de vinil;
- polibutadiena, prin polimerizarea butadienei;
- polistirenul, prin polimerizarea stirenului;
- politetrafluoretena (Teflon), prin polimerizarea tetrafluoretenei;
- polimetacrilatul de metil (sticla organică), prin polimerizarea metacrilatului de metil etc.

b) Policondensarea:

Policondensarea reprezintă reacția de unire a mai multor molecule mici de monomer, identice sau diferite, cu formarea unei macromolecule și **eliminarea concomitentă a unui produs secundar cu masă moleculară mică** (apă, amoniac, acid clorhidric, clorură de sodiu, alcooli etc.) Este o reacție **în trepte**, energia necesară grupării a două molecule fiind aceeași în orice treaptă de desfășurare a reacției.



Spre deosebire de polimerizarea prin reacții în lanț, policondensarea este un **proces în trepte**, în general după tipul unor reacții bimoleculare de schimb, reversibile, în care reacția inversă este reacția de depolimerizare (sau procesul de degradare). La fiecare treaptă de reacție se formează produși intermediari stabili care pot fi izolați. Astfel de procese au loc,

de obicei la temperaturi și presiuni înalte sau în prezență de catalizatori. Macromolecula rezultată conține unități structurale care sunt diferite ca și compoziție elementară față de monomerul folosit.

Aceste procese sunt caracteristice, în special compușilor organici saturați, care au în compoziția lor grupări funcționale active (cum sunt grupările polare – OH, – COOH, – NH₂, – CHO, – Cl etc.) care pot participa la reacția de schimb punând în libertate produși secundari cu masă moleculară mică (H₂O, NH₃, HCl etc.).

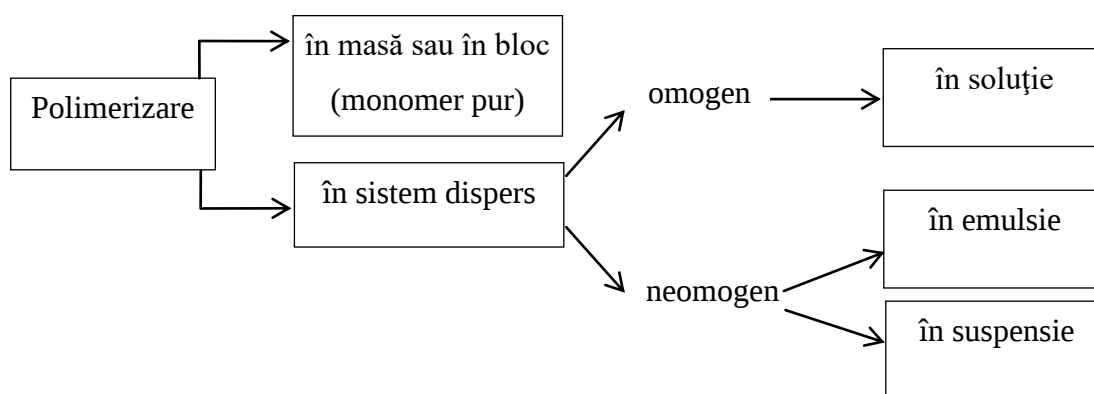
Prin procese de policondensare se obține un număr mare de polimeri cu o largă aplicabilitate în tehnică și în producția bunurilor de consum, precum:

- **polimerii fenol - formaldehidici (fenoplastele)**: se obțin prin policondensarea fenolului cu aldehydă formică (sau formaldehydă), cu eliminarea de apă. În tehnică, fenoplastele sunt folosite sub formă de: **lacuri fenolice** (novolacuri), **rezoli** dizolvați în alcoolii, acetonă, esteri (folosiți pentru protecția suprafețelor metalice împotriva coroziunii), **rășini fenolice** (folosite la fabricarea unor produse stratificate și impregnate) și **prafuri de presare** (preparate din novolac prin măcinare, malaxare cu făină din lemn și hexametilendiamină, coloranți și stearină). Din rășinile fenolice se obțin: **textolitul** (rășină pe suport de țesătură din bumbac), **pertinaxul** (rășină pe foi de hârtie, presate) sau **azbotextolitul** (rășină impregnată pe țesături de azbest).

- **polimerii sau rășinile aminoformaldehidice (aminoplastele)**: se obțin prin condensarea aldehydei formice cu amine. Aminoplastele se utilizează ca adezivi, lacuri de acoperire sau pentru izolații termice.

În afară de policondensare există și **reacții de poliadiție**, rezultate printr-un proces de adiție urmat de polimerizare. Deși are o oarecare analogie cu reacția de policondensare, reacția de poliadiție este diferită prin faptul că nu decurge cu eliminarea de substanțe cu mase moleculare mici.

Industrial, procesele de polimerizare se realizează prin procedee specifice, grupate astfel:



Aceste procedee se aleg în funcție de natura polimerului, de structura lui, de domeniul de utilizare și de procedeul de prelucrare al acestuia.

- **Polimerizarea în masă (în bloc)** decurge în absența solvenților sau a altor medii de polimerizare. Polimerizarea se efectuează cu monomer în stare pură, în prezența sau în absența unui inițiator, reacția putând fi inițiată și termic (polimerizare termică) sau radiant (polimerizare fotochimică). Polimerizarea în bloc se utilizează la scară mică din cauza dificultăților legate de controlul defectuos al temperaturii, care poate conduce la grade de polimerizare necontrolabile și la greutatea moleculare foarte diferite ale macromoleculelor polimerului.

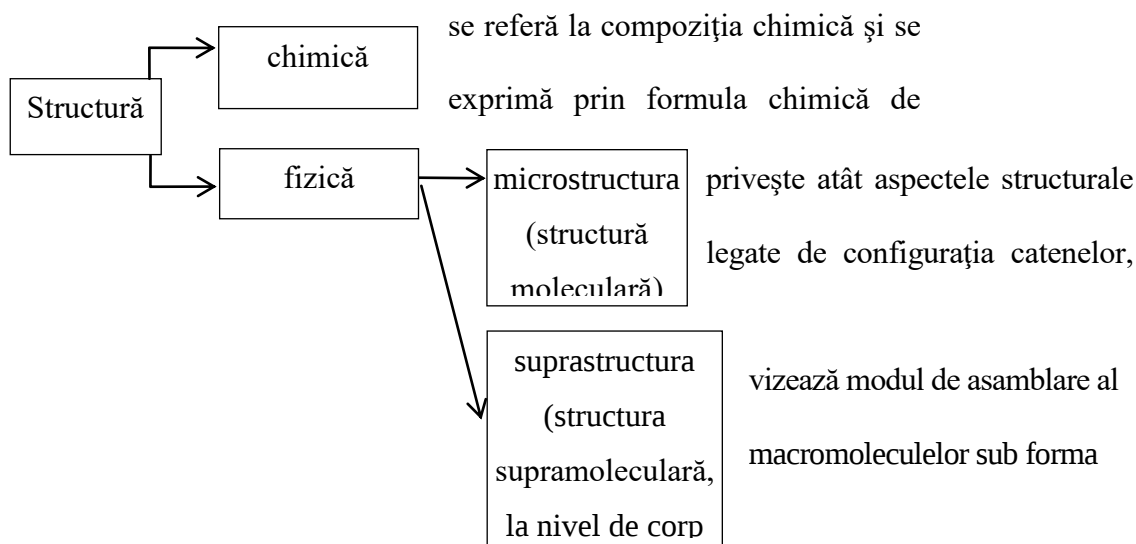
- **Polimerizarea în soluție** constă în dizolvarea monomerului și a inițiatorului într-un solvent inert (benzen, toluen, xileni etc.). Avantajul constă într-un mai bun control al reacției de polimerizare.

- **Polimerizarea în emulsie** se realizează folosind ca mediu de dispersie apa. Deoarece monomerii au o solubilitate mică în apă, pentru obținerea emulsiei este necesară prezența unui emulgator (săpunuri solubile în apă, detergenți etc.).

- **Polimerizarea în suspensie** se caracterizează prin dispersia monomerului în apă, fără adaos de emulgatori, dar printr-o agitație mecanică puternică. Polimerizarea are loc în interiorul picăturilor ("perle") de monomer obținute. Rezultă polimeri cu mase moleculare mari și cu un grad ridicat de puritate.

1.3. Structura și proprietățile compușilor macromoleculari

Sfera noțiunii de structură este largă și vizează atât aspectul chimic cât și cel fizic, după cum rezultă din schema următoare:



Concepțiile care stau la baza teoriei moderne a structurii compușilor macromoleculari pot fi rezumate astfel:

- Compușii macromoleculari sunt constituiți din macromolecule care pot avea o configurație liniară, ramificată sau reticulată;
- Marea majoritate a compușilor macromoleculari sunt formați din macromolecule cu catene liniare și flexibile, care își pot schimba forma geometrică, adică conformația;
- Datorită capacității macromoleculelor de a-și schimba conformația, polimerii se caracterizează prin deformări mari și reversibile, într-un anumit interval de temperatură. Aceste deformări se numesc deformări înalt elastice, fiind de natură cinetică (entropică), spre deosebire de deformările elastice obișnuite, care sunt de natură energetică;
- Coeziunea dintre macromolecule se realizează prin forțe fizice de interacțiune intermoleculare (forțe van der Waals, legături de hidrogen);
- Toți compușii macromoleculari sunt neomogeni din punctul de vedere al structurii fizice. Aceasta se datorează flexibilității macromoleculelor, precum și datorită dimensiunilor diferite ale acestora;
- Există polimeri așa-zisi **cristalini**, care au de fapt o structură bifazică, adică sunt constituiți din domenii cristaline și domenii amorfe alternante. Polimerii **amorfi** sunt mai omogeni ca structură și conțin de fapt și ei zone cu o ordonare a macromoleculelor (zone cristaline). Până în prezent nu s-au obținut compuși polimerici cristalini cu cristalinitate 100 %;

- Cristalele compușilor macromoleculari se deosebesc de cristalele obișnuite, ele fiind niște fascicule de catene mai mult sau mai puțin ordonate.

Teoria macromoleculară modernă consideră că proprietățile polimerilor depind în principal de următorii factori: structura chimică a polimerului, forma geometrică a macromoleculelor, masa moleculară; gradul de polidispersitate, gradul de flexibilitate, natura și intensitatea forțelor de interacțiune intermoleculară.

Proprietățile polimerilor (Tabelul XI.1) care dau valoarea de întrebuințare și conduc la performanțele remarcabile ale produselor în timpul utilizării, rezultă dintr-un complex de caracteristici și interacțiuni ale macromoleculelor ca atare, dar și ale sistemului constituit din macromolecule sub forma fazei condensate (de corp solid).

Tabelul XI.1. Proprietățile esențiale ale compușilor macromoleculari

Compuși macromoleculari cu molecule liniare	Compuși macromoleculari cu molecule spațiale
Termoplastice:	Termorigide:
Flexibile și elastice	Dure și casante
Se pot trage în fire sau folii	Nu se pot trage în fire sau folii
Se dizolvă în solvenți	Nu se dizolvă (cel mult se umflă)
Proprietăți mecanice slabe	Proprietăți mecanice mai bune
Absorbție de apă redusă	Absorbție mai mare de apă
Proprietăți electrice foarte bune	Proprietăți electrice mai slabe
Exemple: - polietilenă; polistiren; policlorură de vinil; politetrafluoretilenă (Teflon); poliamide; poliacriilați etc.	Exemple: - bachelită; rășini melaminice; rășini epoxidice; rășini siliconice; rășini carboamidice; poliuretani (cu molecule spațiale) etc.

1.3.1. Proprietăți fizico - chimice, termice și mecanice

Compușii macromoleculari există doar în stările de agregare condensate (solidă și lichidă), putând fi în stare de fază cristalină sau amorfă.

Polimerii amorfi se prezintă în trei stări fizice: viscoelastică, înalt elastică și vitroasă (sticloasă). Acestea se deosebesc între ele printr-o serie de proprietăți, din modificarea cărora se determină temperaturile de transformare dintr-o stare în alta, cât și dependența lor de structura și proprietățile polimerului.

Transformările fizice ale polimerilor se determină folosind metode termomecanice de analiză care constau în studiul dependenței deformației compusului macromolecular de temperatură (Fig. XI.2.).

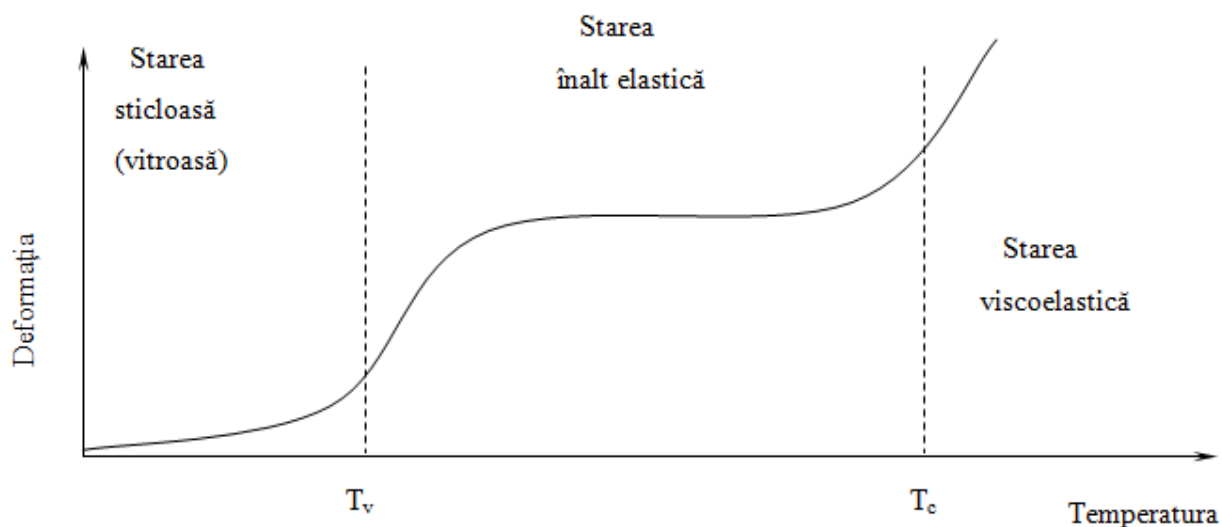


Figura XI.2. Curba termomecanică tipică a unui polimer amorf

Starea vitroasă se caracterizează prin faptul că o parte din segmentele de lanț polimeric sunt fixate, lipsite de mobilitate, iar o parte păstrează un anumit grad de libertate și constituie sursa deformațiilor mult mai mari comparativ cu sticlele obișnuite.

Încălzirea polimerului peste **temperatura de vitrifiere** (T_v) cauzează înmuierea și apariția **stării înalt elastice**. În această stare segmentele de catenă polimerică se caracterizează prin mobilitate ridicată, ceea ce face ca macromoleculele să adopte cele mai variate conformații. În esență, fenomenul de înaltă elasticitate constă în desfacerea ghemurilor alcătuite din lanțuri lungi, flexibile, sub influența unei tensiuni deformatoare și revenirea la forma inițială după îndepărtarea tensiunii.

Creșterea temperaturii peste **temperatura de curgere** (T_c) aduce polimerul în stare **viscoelastică**. Ea se caracterizează printr-o mișcare termică intensă a segmentelor de lanț și a macromoleculelor în întregime. Astfel, polimerii curg sub influența unor forțe deformatoare, fluiditatea lor fiind caracterizată prin viscozitate.

În tehnologia prelucrării polimerilor se operează și cu alte temperaturi ce privesc unele tranziții termice specifice aceleiași faze. Așa sunt:

- **temperatura de casanță** (T_{cs}); este o temperatură inferioară celei de vitrifiere, când se constată reducerea în continuare a agitației termice a acelor segmente de lanț ce se bucurau de o mobilitate parțială. În aceste condiții, polimerul devine casant.
- **temperatura de înmuiere** (T_i); corespunde momentului când în procesul de încălzire, deformabilitatea probei de polimer crește foarte mult; este o temperatură superioară celei de vitrifiere.

- **temperatura de topire** (T_t); este caracteristică de obicei polimerilor cristalini, marcând echilibrul de fază dintre topitura de polimer și un monocristal.

Temperatura de vitrifiere (T_v) reprezintă cea mai importantă caracteristică termică a polimerilor (Tabelul XI.2).

Tabelul XI.2. Temperaturi de vitrifiere (T_v) și de topire (T_t) pentru o serie de polimeri

Polimerul	T_v ($^{\circ}\text{C}$)	T_t ($^{\circ}\text{C}$)
polietilena	- 68	+ 135
polipropilena	- 18	+ 176
polistiren	+ 100	+ 230
policlorură de vinil	+ 82	+ 180
poliizopren	- 70	+ 28
cauciuc siliconic	- 123	- 58
nylon	+ 47	+ 225

Stabilitatea termică; utilizarea polimerilor se limitează în general la domenii de temperatură cuprinse între - 60 $^{\circ}\text{C}$ și 150 $^{\circ}\text{C}$. La temperaturi mai joase ei devin casanți și manifestă rezistență scăzută la șoc. La temperaturi mai ridicate survine fenomenul de înmuiere, urmat de degradarea polimerului. Există mase plastice speciale (precum siliconii, teflonul, fibrele de carbon) care se pot utiliza și la temperaturi mai ridicate (de cca. 300 $^{\circ}\text{C}$).

Compușii macromoleculari se remarcă printr-o **conductibilitate termică** redusă și, prin urmare, se utilizează drept izolatori termici. Pentru a mări conductibilitatea termică a unor mase plastice se pot utiliza materiale de umplură, de obicei substanțe organice (de ex.: nisip de cuarț) sau metale.

Compușii macromoleculari au un **coeficient de dilatație termică** mult mai mare decât al altor materiale (sticla, materiale ceramice, metale), fapt pentru care reprezintă un dezavantaj în o serie de utilizări. Pentru a micșora coeficientul de dilatație termică se folosesc adaosuri de natură anorganică (de ex.: fibre de sticlă etc.).

Densitatea polimerilor este redusă, fiind cuprinsă între 0,7 – 2,5 g / cm^3 . Materialele poroase, în special spumele (polimerii expandați) folosite pentru ambalaje și pentru termoizolații sunt mai ușoare, având o densitate de cca. 0,05 g / cm^3 .

Solubilitatea polimerilor este variabilă, în funcție de natura polimerului și a solventului. În general, polimerii nepolari se solubilizează în solvenți nepolari (benzen, toluen, xileni etc.), iar cei polari în solvenți polari (H_2O , alcoolii etc.). Solubilitatea unui polimer depinde în primul rând de natura lanțului polimeric, astfel că polimerii liniari se solvă cel mai ușor, iar cei reticulați foarte greu sau deloc. O caracteristică a polimerilor este

că, înainte de solubilizarea lor completă într-un solvent adecvat, are loc un proces de umflare a acestora.

Stabilitatea chimică a polimerilor este net superioară altor materiale, motiv pentru care ei și-au găsit o largă aplicabilitate în multe domenii tehnice. Unii polimeri au rezistență excelentă la acțiunea acizilor și bazelor tari, fiind utilizați în industria chimică și la transportul unor substanțe chimice agresive.

Rezistența la îmbătrânire, în special sub acțiunea agenților climaterici, este în general satisfăcătoare. Totuși, mulți polimeri se pot degrada (îmbătrânesc) sub influența unor factori precum: lumina, umiditatea, temperatura, aerul și microclimatul biologic. Ca urmare a degradării prin îmbătrânire, polimerii își modifică o serie de caracteristici (limita de alungire la rupere, modulul de elasticitate, rezistența la șoc, rezistența la izolație, rigiditatea dielectrică).

Rezistența mecanică a polimerilor este în general bună, fiind determinată în special de compoziția chimică, de tipul catenelor moleculare și de numărul și energia legăturilor intermoleculare. O rezistență mai bună la tracțiune, la compresiune și la încovoiere prezintă polimerii termoreactivi. Rezistența mecanică a polimerilor se poate mări prin procedee speciale, precum: reticulările chimice dintre lanțurile polimerice, includerea polimerului în țesături, hârtie, fibre etc., cu obținerea polimerilor armați.

Rezistența la șoc a polimerilor este mică în raport cu cea a metalelor, ceea ce limitează utilizarea lor în anumite domenii.

1.3.2. Proprietăți electrice

Proprietăților electrice ale polimerilor se caracterizează prin conductivitate (sau mărimea inversă, rezistivitatea), rezistența la străpungere, permitivitatea și pierderea în dielectric, cu ajutorul lor descriindu-se comportarea materialului polimeric în câmp electric. Variația acestora cu temperatura, frecvența și intensitatea câmpului electric este hotărâtoare pentru alegerea materialului în anumite scopuri practice. După proprietățile lor electrice, polimerii se împart în: dielectrici (izolatori), semiconductori și polielectroliti.

a) Proprietățile dielectrice ale polimerilor:

- Conductivitatea electrică (λ) și rezistivitatea electrică (ρ):

În marea lor majoritate, materialele polimerice sunt dielectrici (electroizolatori) cu o conductivitate de ordinul $10^{-19} - 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Însușirea lor de a conduce, într-o oarecare măsură, curentul electric este determinată de impuritățile ionice conținute și se accentuează la temperaturi mai mari decât temperatura de vitrifiere (T_V).

Polimerul însuși, în virtutea dimensiunilor macromoleculei sale, nu participă la transportul sarcinilor electrice. Conductivitatea electrică se realizează prin purtătorii de sarcini electrice (electroni sau ioni) proveniți din impuritățile cu masă moleculară mică din masa polimerică (resturi de emulgatori, catalizatori, monomer, apă, electroliți (acizi, baze, săruri) etc.).

Conducția electrică poate avea loc în masa materialului polimeric (conductivitate de volum sau internă), cât și la suprafața sa (conductivitate de suprafață sau externă).

În conducția de suprafață un rol deosebit îl are apa care formează pelicule superficiale bune conductoare de electricitate. Conductivitatea de volum depinde de natura chimică a polimerului și de impuritățile conductoare existente în masa polimerică.

Conductivitatea electrică a polimerilor crește exponențial cu temperatura, urmând relația:

$$\lambda = \frac{1}{\rho} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (XI.2)$$

unde: λ , ρ = conductivitatea ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), respectiv rezistivitatea electrică ($\Omega \cdot \text{cm}$);

A = coeficient ce depinde puțin de temperatură; $A \sim T^{-1}$;

E_a = energia de activare a procesului de conducție;

R = constanta universală a gazelor;

T = temperatura absolută.

Deasupra temperaturii de vitrifiere (T_v) creșterea temperaturii conduce la o creștere accentuată a mobilității segmentelor catenei polimerului, antrenând o creștere a mobilității ionilor și deci a electroconductivității.

În Tabelul XI.3 sunt grupați unii polimeri de interes industrial în ordinea crescătoare a rezistivității electrice (ρ).

Datorită proprietăților dielectrice ale materialelor plastice, acestea se încarcă superficial cu sarcini electrostatice care apar în procesul de frecare sau la întreruperea contactului dintre polimer și un conductor sau dielectric (electrizare statică). Pentru a readuce încărcarea electrostatică, în masa polimerului se introduc ingredientele numite antistatizanti precum: materiale electroconductoare (pulberi de argint; săruri hidrofile precum CaCl_2 , MgCl_2 , LiCl ; negru de fum etc.), polimeri peliculogeni sau substanțe superficial active (esteri ai acizilor grași, amine, amide etc.).

Tabelul XI.3. Rezistivitatea de volum (ρ) a unor polimeri

Domeniul rezistivității ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Materialul polimeric
$1 - 10^2$	Cauciucuri și polietene conductoare, șarjate cu negru de fum (sunt clasificate ca fiind “conductoare”)
$10^6 - 10^7$	Celuloză și celuloză regenerată, fibre și filme
$10^7 - 10^9$	Alcool polivinilic, rășini fenolformaldehidice cu umpluturi celulozice etc.
$10^9 - 10^{11}$	Elastomeri polisulfurați, șarjați; Elastomeri acrilonitril-butandienici; Nitrat de celuloză; Acetat de celuloză; Poliuretani etc.
$10^{11} - 10^{13}$	Rășini aminoformaldehice; policloropren; poliacrilonitril
$10^{13} - 10^{15}$	Acetat polivinil; Etilceluloză; Cauciuc clorurat; Elastomeri stiren-butandienici; Rășini polisiloxanice; Rășini epoxidice; Copolimeri clorură de vinil - acetat de vinil; Poliamide; Rășini alchidice; Poliesteri nesaturați șarjați cu fibre de sticlă; Polietilenă clorsulfonată; Clorură de polivinil rigidă; Poliformaldehidă; Ebonită șarjată; Poliesteri nesaturați neșarjați; Cauciuc natural; Gutapercă tehnică.
$10^{15} - 10^{17}$	Polibutadienă; Polietilenă de înaltă densitate; Polimetacrilat de metil; Polistiren; Polisulfone; Elastomeri etilen - propilenici; Rășini anilin - formaldehidice; Cauciuc ciclizat; Cauciuc butilic neșarjat și vulcanizat etc.
peste 10^{17}	Politetrafluoretilenă (teflon); Cauciuc natural purificat și vulcanizat; Polietilenă de joasă densitate; Poliizobutilenă; Polietilentereftalat.

O serie de polimeri cu conductibilitate electrică redusă (de exemplu polistirenul, polimetacrilatul etc.) se pot folosi la obținerea electreților. Ei sunt dielectrici capabili să rețină câmpul electric pentru o perioadă oarecare de timp după îndepărtarea sa. Electreții se utilizează la confecționarea microfoanelor, a aparatelor de măsurat vibrații, la încărcarea condensatorilor la tensiuni relativ mari etc.

- Rezistența (tensiunea) la străpungere:

În câmpuri electrice cu tensiuni mari ($10^5 - 10^6$ V / cm) conductivitatea crește pe măsura creșterii tensiunii; dielectricul poate deveni conductor și se poate distruge. La atingerea unei anumite diferențe de potențial, creșterea conductivității determină un salt brusc al intensității curentului electric ce străbate dielectricul, străpungându-l. Tensiunea la care se produce acest fenomen se numește tensiune de străpungere și poate atinge valori de 10^7 V / cm.

Rezistența la străpungere scade sensibil dacă în material există impurități cu masă moleculară mică, apă absorbită sau aer inclus, care se ionizează în câmpul electric puternic.

Este necesar să se cunoască și rezistența la arc electric, care este o proprietate importantă în tehnică pentru materialele izolatoare. Ea redă, în principiu, tendința polimerilor de a se carboniza sub acțiunea arcului electric, prin această transformare creându-se posibilitatea unui curent de conducție.

- Permitivitatea și pierderile în dielectric (tg δ); polarizarea dielectrică:

O caracteristică a dielectricilor este constanta dielectrică sau permitivitatea dielectrică, ϵ' :

$$\epsilon' = \frac{C_x}{C_0} \quad (XI.3)$$

unde: C_x = capacitatea unui condensator care are între plăci dielectricul dat;

C_0 = capacitatea aceluiasi condensator între plăcile căruia este vid.

Creșterea capacității condensatorului prin interpunerea dielectricului între plăcile sale este determinată de polarizarea dielectricului. Astfel, sub acțiunea câmpului electric E, în moleculele nepolare ale unui dielectric nepolar se produce deplasarea relativă a electronilor în raport cu nucleele, astfel că apare un moment dipolar indus, μ' :

$$\mu' = n \cdot \alpha \cdot \epsilon_0 \cdot E \quad (XI.4)$$

unde: ϵ_0 = constanta dielectrică (permitivitatea) vidului = $8,85 \cdot 10^{-12}$ F / m;

α = polarizabilitatea moleculei;

n = numărul de molecule din unitatea de volum.

În cazul unui dielectric polar, moleculele polare ale acestuia sunt caracterizate prin dipoli permanenți, iar momentul dipolar permanent al acestora, μ_0 , este dat de ecuația:

$$\mu_0 = q \cdot \ell \quad (XI.5)$$

unde: q = mărimea sarcinilor electrice;

ℓ = distanța care separă aceste sarcini.

Deci, sub acțiunea câmpului exterior, dielectricul suferă un fenomen de polarizare care, pentru unitatea de volum, este dat de:

$$P = P_{or} + P_{def} \quad (XI.6)$$

unde: P_{or} = polarizare de orientare sau termică;

P_{def} = polarizare deformațională.

Polarizarea termică (P_{or}) are un caracter relațional, apărând în procesul agitației termice a particulelor dielectricului. Ea este caracteristică polimerilor polari cu macromolecule ce conțin grupe de atomi cu moment dipolar permanent. Polarizarea deformațională (P_{def}) poate fi de tip electronic (cauzată de deplasarea norului electronic în raport cu nucleul atomic) sau atomică (datorată deplasării atomilor unul în raport cu celălalt).

Polarizarea dielectrică poate fi privită sub două aspecte: *molecular* și *macroscopic*.

Din punct de vedere molecular, polarizarea dielectrică caracterizează deplasarea într-un câmp electric a sarcinilor legate elastic din moleculele, atomii sau ionii dielectricului. Proprietatea moleculară a acestui fenomen o reprezintă formarea dipolilor electronici în masa dielectricului.

Sub aspect macroscopic, polarizarea dielectrică duce la apariția pe suprafața dielectricului a unor sarcini legate și a câmpului corespunzător lor. Aceasta interacționează cu câmpul exterior și îi modifică valoarea. Caracteristica macroscopică a polarizării dielectrice în câmp staționar este constanta dielectrică a substanței (ϵ') sau momentul dipolar al unității de volum (P), legate prin relația:

$$\epsilon' = 1 + 4 \cdot \pi \cdot \frac{P}{E} \quad (XI.7)$$

unde: E = intensitatea câmpului electric staționar.

Dacă în interiorul unui dielectric se stabilește un câmp electric staționar sau variabil, se produc dezvoltări de căldură (deci pierderi) prin efect Joule – Lenz, deoarece conductivitatea materialului este nenulă. Pierderile dielectrice reprezintă partea din câmpul exterior care se disipează ireversibil în dielectric. Pentru anumite valori ale frecvenței câmpului și ale temperaturii dielectricului, o parte din energia câmpului se absoarbe în dielectric și se transformă în căldură. Acum, între vectorii tensiune ($\vec{U}$) și intensitate ($\vec{I}$) ai curentului apare un decalaj de fază, δ , proporțional cu energia disipată. Cum această energie este transformată în căldură în unitatea de volum de dielectric și este proporțională cu frecvența câmpului și $\tan \delta$, atunci unghiul decalajului de fază este numit unghi de pierderi dielectrice. Mărimea pierderilor dielectrice este redată de relația:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{XI.8})$$

unde: ε'' = coeficientul pierderilor dielectrice; caracterizează absorbția energiei electromagnetice (adică pierderile dielectrice);

$\operatorname{tg} \delta$ = factorului de pierderi dielectrice.

Pentru toți polimerii se cunosc două tipuri de pierderi dielectrice (vezi Tabelul XI.4):

- pierderi dielectrice dipol ÷ elastice (sau dipol ÷ segmentale), determinate de orientarea segmentelor macromoleculare în condiții specifice (în stare vitroasă, la temperaturi mai mari decât temperatura de vitrifiere a polimerului);

- pierderi dielectrice dipol ÷ radicalice (sau dipol ÷ grup), determinate de orientarea grupelor polare (unităților cinetice) în câmpul electric. Ele pot să apară chiar și în starea vitroasă a polimerilor, prin coborârea temperaturii sub temperatura de vitrifiere.

Tabelul XI.4. Valorile $\operatorname{tg} \delta$ pentru pierderile dielectrice ale unor polimeri

Polimerul	$\operatorname{tg} \delta$	
	Pierderile dielectrice dipol ÷ elastice	Pierderile dielectrice dipol ÷ radicalice
polietilenă	$3 \cdot 10^{-4}$	—
polistiren	$3 \cdot 10^{-4}$	—
poliacetat de vinil	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$
polimetacrilat de metil	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
poliacrilat de metil	$1 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$

De asemenea, în Tabelul XI.5 se grupează principalele tipuri de polimeri în ordinea mărimii permitivității relative (ε').

Tabelul XI.5. Permitivitatea relativă (ϵ') a polimerilor

Domeniul valorii lui ϵ'	Materialul polimeric
1 – 2	Poli-p-xilen
2 – 3	Politetrafluoetilenă (teflon); Cauciucuri etilenpropilenice; Polipropilenă; Polietilenă; Polibutadienă; Poliizobutilenă; Cauciuc butilic; Cauciuc natural; Polistiren; Cauciuc natural clorurat; Etilceluloză; Cauciucuri stiren butandienice; Cauciuc ciclizat; Cauciucuri polisiloxanice; Policarbonați; Ebonite; Rășini polisiloxanice etc.
3 – 4	Polietilentereftalat; Policlorură de vinil rigidă; Gutapercă tehnică; Rășini alchidice; Polimetilmetacrilat; Alcool polivinilic; Poliformaldehidă; Rășini epoxidice; Poliamide etc.
4 – 6	Acetat de celuloză; Rășini fenolformaldehidice etc.
6 – 9	Poliuretani, Polietilenă clorosulfonată; Policloropren; Poliacrilonitril; Cauciucuri polisulfurate; Nitrat de celuloză etc.
≥ 10	Cianetilceluloză; Cauciuc natural cu 45 părți negru de fum etc.

b) Proprietățile semiconductoare ale polimerilor:

Polimerii organici obișnuiți au proprietăți izolante datorită faptului că, în macromoleculele lor, toți electronii sunt strâns legați de anumite nuclee.

Polimerii semiconductori, în schimb, posedă o anumită conductivitate electrică la valori neînsemnate ale energiei de activare a conductivității, datorită unor electroni π delocalizați (semiconductibilitate electronică) sau a unor ioni (semiconductibilitate ionică) din lanțul polimeric.

Practic, proprietățile semiconductoare ale compușilor macromoleculari sunt descrise de relația (XI.2), prin măsurarea conductivității ca funcție de temperatură și a energiei de activare a conductibilității. Însușiri semiconductoare au fost observate la diferite clase de polimeri (Tabelul XI.6).

Tabelul XI.6. Proprietăți electrice ale unor polimeri semiconductori

Polimerul	Conductivitatea electrică, λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Energia de activare a conductivității, E_a (eV)
Polivinilen	10^{-13}	0,57
Poliacetilena	10^{-8}	0,83
Poli-p-fenilen	10^{-11}	0,94
Poliacrilonitril	$3 \cdot 10^{-3}$	0,32
Politetracianetilenă	10^{-7}	0,30
Poli-4-clor piridină	10^{-7}	0,79

O clasă de polimeri semiconductori o reprezintă polimerii fotoconductori, a căror electroconductibilitate se modifică sub acțiunea luminii (sunt fotosensibili).

Ex.: poliinele, poliacrilonitrilul și complecșii lui, polivinilele, polifenilenii, poliamidele.

În tehnica actuală polimerii fotoconductori prezintă o perspectivă deosebit de interesantă ca materiale fotosensibile, ca traductori de radiație electromagnetică etc.

1.4. Compuși macromoleculari utilizați în tehnică

A. Mase plastice obținute prin polimerizare

a) **Polietilena (PE):** $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -]_n$

Se obține prin polimerizarea etilenei la presiuni ridicate (rezultând PE cu densitate mică) sau la presiuni joase (rezultând PE cu densitate mare).

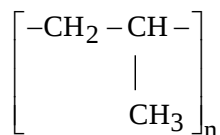
PE este un material termoplastic cu un tușeu gras, flexibil, cu suplețe la grosimi mici, insipid, inodor, netoxic. Se descompune la $\sim 300^\circ\text{C}$, se înmoaie la $\sim 115^\circ\text{C}$ și devine casant la -25°C . Este nehigroscopic și are proprietăți dielectrice (electroizolante) foarte bune, rezistență la aproape toți agenții chimici (chiar față de acidul fluorhidric), la lumină, intemperii etc. Arde foarte încet.

PE se poate prelucra prin presare, extrudare, injecție, suflare, calandrare etc.

Produsele care se fabrică din PE sunt în principal următoarele: produse de extrudare, filme și plăci, conductori și cabluri, acoperiri, filamente, bare, produse injectate, produse suflate, calandrate, expandate etc.

PE și derivații săi se folosesc în fabricarea condensatoarelor, la izolarea cablurilor electrice și telefonice subacvatice și din medii corozive, la izolarea de conducte și cabluri coaxiale de înaltă frecvență, conductori de bobinaj, la confecționarea de bunuri de consum (recipiente și piese pentru industria alimentară, farmaceutică, cosmetică etc.) etc.

b) Polipropilena (PP):



Se obține prin polimerizarea propilenei în prezența unor catalizatori stereospecfici și este un polimer termoplastic.

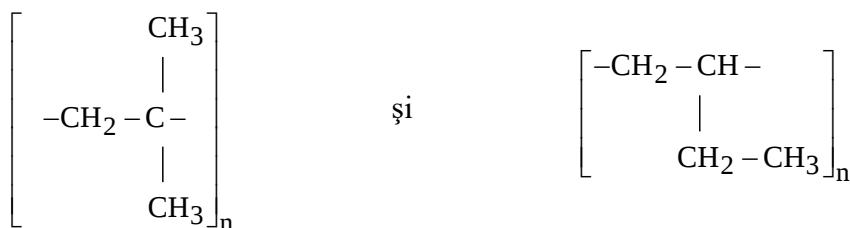
PP are proprietăți dielectrice asemănătoare cu polietilena, prezentând avantajul unei rezistențe mărite la temperatură (punct de înmuiere la $\sim 170^\circ\text{C}$), o rezistență mai mare la tracțiune, la acțiunea agenților chimici și o absorbție de apă redusă. În schimb are claritatea și luciul inferioare polietilenei și o rezistență mică la acțiunea razelor ultraviolete. PP este un polimer care arde ușor, dar cu anumiți agenți de ignifugare (de ex.: oxid de antimoniu, compuși organici clorurați) se obțin rezistențe la flacără.

PP se prelucerează ușor prin extrudare, injecție, presare și se sudează bine.

PP se utilizează în majoritatea sectoarelor industriale. Aplicații bune se remarcă la fibre, monofilamente și multifilamente, precum și la filme orientate monoaxial sau biaxial.

Domeniile de utilizare ale PP sunt asemănătoare cu ale PE și PS. În plus, se utilizează în domenii în care se cere o rezistență termică mărită (țevi de apă caldă, aparatură medicală care trebuie sterilizată etc.).

c) Poliizobutilena (PIB) și Polibutilena (PB):

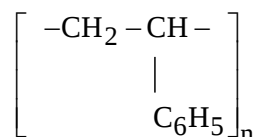


Se obțin prin polimerizarea izobutilenei și respectiv butilenei, fiind polimeri termoplastici.

Sunt materiale cu o bună rezistență la tracțiune, șoc, fisurare (până $\sim 90^\circ\text{C}$) și oboseală. Au un punct de înmuiere mai ridicat ($\sim 112^\circ\text{C}$) decât polietilena, și rigiditatea dielectrică foarte mare. Sunt rezistente la acțiunea agenților chimici (cu excepția acizilor oxidanți) și la umiditate.

PIB și PB se pot prelucra prin extrudare (prin suflarea de tuburi, filme și țevi, se pot obține filamente orientate etc.) sau prin injecție. Neavând toxicitate, se utilizează la fabricarea țevelor pentru transportul apei potabile și pentru injecții. Se folosesc ca izolanți electrici, la impregnarea de țesături, la prepararea unor cleiuri de protecție etc.

d) Polistirenul (PS):



Este un polimer termoplastic ce se obține prin polymerizarea stirenului: prin copolimerizarea stirenului cu diverși monomeri se obțin copolimerii stirenici (de ex.: copolimerul acrilonitril - stiren și copolimerul acrilonitril - butadien - stiren sau ABS).

PS este un material nepolar, incolor, inodor, netoxic, cu proprietăți dielectrice foarte bune, prezentând însă înmuiere scăzută (65 – 77 °C). PS arde încet producând fum și funingine neagră. Temperatura de autoaprindere este de ~ 500 °C. Rezistența PS la apă și la intemperii este bună, însă expunerea la radiații ultraviolete produce decolorarea și fărâmițarea materialului.

Din punctul de vedere al utilizării, polistirenul poate fi de mai multe tipuri: PS de uz general (nemodificat), PS rezistent la șoc (conține cauciuc), PS rezistent la căldură, PS celular (spumă sau expandat), PS cu umplutură de sticlă (ranforsat cu fibre de sticlă).

Principalele utilizări ale PS sunt cele de electroizolant și de termoizolant. Din PS se pot fabrica piese rigide din instalațiile electrice din radioteleviziune, cabluri stiroflex flexibile, lentile incasabile, produse de larg consum etc.

e) Polimeri și copolimeri vinilici:

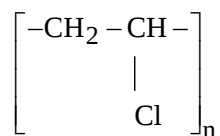
Compușii vinilici au la bază radicalul vinilic $\text{CH}_2 = \text{CH} -$. Practic, în grupa aceasta sunt incluși esterii, alcoolii, eterii, cetonele, acetalii vinilici și copolimerii, derivați heterociclici și clorura de viniliden.

Polimerii vinilici sunt termoplastici și au un punct de înmuiere sub 100 °C. Stabilitatea la căldură, lumină și agenți chimici este bună, dar nu perfectă. Sunt insipizi, inodori și netoxici.

Caracteristicile mecanice, electrice, termice sunt foarte variate, depinzând de tipul de polimer cât și de adaosul din masa polimerică.

Principalii reprezentanți din grupa polimerilor vinilici sunt: policlorura de vinil (PVC), poliacetatul de vinil (PVA), alcool polivinilic, policlorura de viniliden etc.

- policlorura de vinil (PVC):



Se obține prin polimerizarea monomerului clorură de vinil.

Este un material polar, cu caracteristici dielectrice mai reduse decât ale polietilenei și polistirenului. PVC supus acțiunii termice la peste 160 °C devine instabil, degradându-se. Degradarea se manifestă prin degajarea de acid clorhidric, schimbare de culoare (galben, roșu, maro, negru) și diminuarea proprietăților. Prin urmare, PVC nu se poate prelucra fără adaos de stabilizatori. În plus, PVC are rezistență remarcabilă față de acizii concentrați, baze și alcoolii; nu arde, se autostinge.

Prelucrarea PVC se face prin extrudare, injecție, calandrare, acoperire în strat fluidizat etc.

Produsele de PVC sunt de mai multe tipuri:

- produse flexibile; sunt amestecuri de polimer, plastifianți (care asigură flexibilitatea), stabilizatori, pigmenți, lubrifianți;
- produse rigide; sunt amestecuri de polimer fără plastifiant, dar cu stabilizatori, pigmenți, lubrifianți;
- amestecuri cu plastisoli, care conțin particule de polimer în suspensie în soluții de acoperire, latexuri, paste, adezivi etc.;
- fibre și monofilamente.

În general, polimerii vinilici se utilizează pentru izolarea cablurilor și conductorilor de energie, la fabricarea izolațiilor de creștătură combinată, a unor piese izolatoare (plăci, carcase, armături), pentru aparatele de măsură, tuburi pentru instalațiile electrice, becuri și plăci separatoare pentru acumulatori, la obținerea de filme și plăci flexibile pentru fabricarea unor obiecte de marochinărie (genți, haine etc.), la obținerea unor monofilamente etc.

f) **Fluoroplaste:**

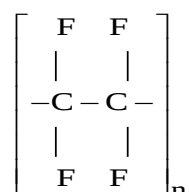
În structura acestor polimeri există fluor care a substituit parțial sau total hidrogenul din hidrocarburile parafinice.

Proprietățile remarcabile ale acestor polimeri termoplastici se datorează structurii, forțelor intramoleculare mari și simetriei moleculare. Printre aceste proprietăți se citează: rezistența și inerția chimică mare (sunt atacați doar de Na și K în stare topită, de fluor și clorura trifluorică); stabilitate termică foarte bună (între – 250 °C și + 260 °C); rezistență

foarte bună la abraziune, la radiații nucleare și ultraviolete; proprietăți dielectrice bune; permeabilitate redusă la umezeală și vapori; rezistență mare la îmbătrânire și la ozon: coeficient de contracție / dilatare mare.

Principalele fluoroplaste sunt: politetrafluoetilenă (PTFE), politrifluor-cloretilenă, polifluorura de viniliden, polifluorura de vinil etc.

- politetrafluoretilenă (PTFE) sau Teflonul:



Se obține prin polymerizarea tetrafluoretilenei.

Este un material nepolar, cu proprietăți dielectrice foarte bune, nu arde și are o stabilitate chimică și termică foarte ridicată ($-250 \div +260$ °C). La 327 °C trece în stare amorfă, iar la 400 °C se descompune. Nu se utilizează în câmpuri electrice intense deoarece se pot dezvolta descărcări electrice parțiale în material. Are numeroase aplicații practice, dar prezintă dezavantajul că necesită tehnici speciale de prelucrare.

Fluoroplastele se utilizează la realizarea de izolații, garnituri și materiale de etanșare în aparatura din medii puternic corozive și umede, la confecționarea de lagăre de fricțiune, cutii pentru acumulate, carcase pentru bobine, la realizarea de acoperiri de suprafețe metalice ale unor piese de uz industrial sau menajer etc.

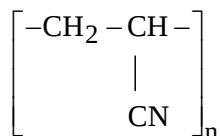
g) **Polimeri acrilici:**

Sunt materiale termoplaste care derivă de la acizii: acrilic, metacrilic și cloracrilic. Folosind o gamă largă de monomeri acrilici (derivați acrilici, metacrilati, acrilonitrili, metacrilamide etc.) se obține un număr considerabil de polimeri și copolimeri acrilici.

Deși prețul lor de cost este destul de mare, polimerii acrilici și-au impus utilizarea datorită următoarelor proprietăți: claritate și transparență foarte ridicate (se numesc și “sticle organice” și se utilizează în scopuri optice, fotografice etc.), rezistență foarte bună la îmbătrânire și la agenții atmosferici, proprietăți mecanice bune, absorbția de umiditate nu depășește 1,5 %, rezistență la radiații ultraviolete, stabilitate termică satisfăcătoare (70 – 90 °C), ard încet, stabilitate chimică bună, caracteristici dielectrice mai reduse.

Printre principalii polimerii acrilici se menționează: polimetacrilatul de metil (PMMA), poli-acrilonitrilul (PAN) etc.

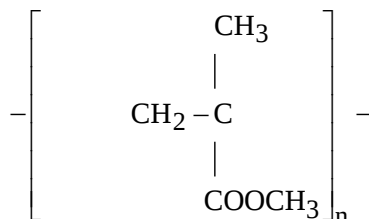
- poliacrilonitrilul (PAN):



Are o termoplasticitate foarte mică, fapt pentru care nu se poate utiliza ca material plastic. În schimb se poate folosi la fabricarea unor fibre sintetice (Melana).

Prin copolimerizare cu butadiena se obține cauciucul butadien - nitrilic (buna N, SKN) care, vulcanizat, are o rezistență la uzură superioară cauciucului natural și o stabilitate termică foarte bună. Fiind insolubil în benzină și mulți alți solvenți, se utilizează la confecționarea de garnituri, furtunuri și haine de protecție etc.

- polimetacrilatul de metil (PMMA):



Este un material termoplastic cu o mare rezistență mecanică. Datorită unei foarte bune transparențe în domeniul vizibil (90 %) și în ultraviolet (75 %) mai poartă denumirea și de “sticlă organică” (Plexiglas sau Stiplex).

În general, fenoplastele se utilizează la confecționarea unor piese speciale (carcase, cutii etc.), la fabricarea de lentile, rame, sticle pentru ochelari, geamuri de siguranță etc., la obținerea de lacuri, adezivi etc.

În Tabelul XI.7 sunt prezentate principalele caracteristici ale unor materiale plastice de polimerizare.

Tabelul XI.7. Principalele caracteristici ale unor materiale plastice de polimerizare

	Caracteristica	Unitatea de măsură	PE		PP
			de densitate mică	de densitate mare	
1	densitatea	g / cm^3	0,92	0,96	0,91
2	higroscopicitatea	%	< 0,01	< 0,01	< 0,01
3	rezistența la tracțiune	kgf / cm^2	70 - 160	220 - 385	290 - 375
4	alungirea la rupere	%	200 - 575	15 - 100	200 - 700
5	conductibilitatea termică	$10^{-4} \cdot \text{cal} / \text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{grd}$	8	11 - 12,4	2,8
6	stabilitatea termică	$^{\circ}\text{C}$	80 - 100	122	121 - 160
7	rezistivitatea electrică de volum	$\Omega \cdot \text{cm}$	$>10^{16}$	$1,6 \cdot 10^{15}$	$>10^{16}$
8	rigiditatea dielectrică	kV / mm	16 - 28	18 - 24	20 - 26,4
9	constanta dielectrică (la 60 Hz și 20°C)	-	2,3	2,3	2,2 - 2,6
10	factorul de pierderi dielectrice (la 60 Hz și 20°C)	-	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
11	denumiri comerciale ale polimerului și ale derivaților săi	-	Celene, Hostalen, Lupolen, Marlex, Natene, Rigidex, Super Dylan, Sholex, ...		Moplen, Daplen, Hostalen, Escon, Luparen, Profax, ...

(continuare Tabelul XI.7)

	PIB	PS de uz general	PVC		PTFE	PMMA
			rigid	flexibil		
1	0,91	1,04 - 1,09	1,35 - 1,45	1,16 - 1,35	2,1 - 2,3	1,17 - 1,20
2	< 0,01	0,03 - 0,1	0,07 - 0,4	0,15 - 0,75	0,005	0,3 - 0,4
3	270 - 310	350 - 840	350 - 630	105 - 245	140 - 320	560 - 770
4	300 - 350	1 - 25	2 - 4	200 - 450	200 - 400	2 - 7
5	4,8 - 5,5	2,4 - 3,3	3 - 7	3 - 4	6	4 - 6
6	107	65 - 77	65 - 77	65 - 77	288	60 - 93
7	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	$10^{11} - 10^{13}$	$> 10^{18}$	$> 10^{15}$
8	18 - 22	16 - 28	11 - 40	11 - 32	17 - 24	14 - 22
9	2,25	2,45 - 2,65	3,2 - 3,6	5 - 9	2,1	3,5 - 4,5
10	< 0,0005	0,0001 - 0,0003	0,007 - 0,02	0,08 - 0,15	< 0,0005	0,05 - 0,06
11	Isolente, Oppanol, Vistanex, ...	Lustran, Pelaspan, Polystyrol, Polytherm, Sternite, Styroflex, Stiroplasto, ...	Alcotex, Aracet, Hostalit, Lucorex, Oltvil, Texicote, Vestolit, Viclan, Vipla, Viplast, ...		Teflon, Fluon, Fluorel, Daiflon, Rubber, Viton, Voltalef, ...	Plexiglas, Acrilat, Diakon, Plexigum, Plexidur, Stiplex, ...

B. Mase plastice obținute prin policondensare

Din această categorie fac parte fenoplastele, aminoplastele, poliamidele, poliimidele, policarbonații și poliesterii. Unele sunt termoplaste (au molecule liniare), altele sunt termorigide (au molecule spațiale). Datorită eliminării apei în procesul de reacție, aceste materiale au higroscopicitate mai mare și caracteristici dielectrice mai reduse decât masele plastice de polimerizare, dependente de temperatură și frecvența câmpului electric.

a) Fenoplastele (polimeri fenolici):

Fenoplastele sau rășinile / polimerii fenolici au la bază polimerii de condensare rezultați din reacția dintre fenol ($C_6H_5 - OH$) și aldehyde (de ex.: formaldehida $H_2C = O$) sau cetone.

Principalele fenoplaste sunt polimerii fenol - formaldehidici, numiți și bachelite, care rezultă din reacția dintre fenol și formaldehidă la cald, cu catalizator acid sau bazic. Procesul

de policondensare parcurge mai multe etape prin care se realizează trei tipuri de polimeri: novolacuri, rezoli și rezite.

În mediu acid și rapoarte moleculare formaldehidă / fenol ≤ 1 se obțin novolacuri. Aceste rășini nu formează prin încălzire structuri reticulate (adică macromolecule tridimensionale).

În mediu bazic și rapoarte formaldehidă / fenol ≥ 1 se obține rezol (bachelita A). Încălzirea acestor rășini conduce la structuri reticulate. Astfel, rezolul prin încălzire trece în rezitol (bachelita B), care mai departe prin încălzire trece în rășina definitivă numită rezit (bachelita C). Trecerea inversă de la bachelita C la A nu este posibilă. Cele trei tipuri de bachelite diferă prin solubilitatea în diverși solvenți și fuzibilitatea lor: rezitolul este parțial solubil și nu se topește uniform, iar rezitul este insolubil și infuzibil.

Caracteristicile principale ale polimerilor fenolici sunt: rezistență mecanică, rigiditate, stabilitate dimensională, rezistență la căldură (80 – 150 °C), la acțiunea agenților corozivi și la umezeală.

Rășinile fenolice sunt utilizate ca materiale plastice pentru presare, pentru laminare, ca materiale pentru adezivi și lianți, ca rășini schimbătoare de ioni, rășini de turnare. Din ele se confecționează piese pentru electrotehnică (dulii, carcase, întrerupătoare), angrenaje, cuzineți, obiecte uzuale de menaj etc.

Sub numele de rășini sintetice nobile (de turnare), anumite fenoplaste se utilizează pentru obținerea unor obiecte de turnare (corali, perle, fildeș sintetic etc.).

De asemenea, fenoplastele se folosesc la obținerea de materiale stratificate pe bază de lemn sau țesături (sub denumirile comerciale de Textolit, Neolit, Azbotextolit etc.).

b) Aminoplastele:

Se obțin prin policondensarea formalhidei cu uree (carbamidă), melamină sau anilină și poartă denumirea de rășini carbamidice, melaminice, anilinice.

Rășinile carbamidice au proprietăți asemănătoare cu cele ale bachelitelor, dar se comportă mai bine la acțiunea curenților de scurgere și a arcului electric.

Rășinile melaminice au higroscopicitate redusă și stabilitate termică superioară fenoplastelor.

Rășinile anilinice au proprietăți dielectrice foarte bune (pot fi utilizate la frecvențe înalte), dar se prelucrează foarte greu.

Toate aminoplastele sunt termorigide și au utilizări asemănătoare fenoplastelor. Din ele se realizează camere de stingere pentru întrerupătoare, lacuri, adezivi, lianți, pentru stratificare, la fabricarea unor piese laminate etc.

c) Poliamidele:

Se obțin din policondensarea acizilor dicarboxilici (acid adipic, sebacic etc.) și diamine, sau a aminoacizilor între ei, ori din ε - caprolactamă.

Acești polimeri sunt termoplastici. Ei au o catenă lungă care cuprinde total sau parțial grupe amidice, fiind capabilă de a forma un filament. Sunt puternic polari, au higroscopicitate mare și caracteristici dielectrice reduse. În schimb, prezintă rezistență mare la abraziune, coeficient mic de fricțiune, rezistență excelentă la oboseală și șoc repetat, sunt complet inerte și au o rezistență relativ bună la agenții chimici. Punctele de topire sunt cuprinse între 150 – 270 °C, iar la acțiunea flăcării se autosting. Nu sunt afectați de bacterii și au o inerție biologică (deci pot fi utilizați la ambalajele netoxice).

Poliamidele, cunoscute sub numele de Nylon, Capron, Perlon, Relon etc., au numeroase întrebuințări la fabricarea fibrelor sintetice. Se pot obține însă și obiecte cu proprietăți remarcabile: cuzineți, conducte cu pereți subțiri, perii, obiecte casnice, folii (pentru cabluri, condensatoare, izolații de creștătură etc.), piese cu rezistență mecanică mare (roți dințate, role, lagăre etc.) etc.

Poliamidele utilizate ca material de presare sunt cunoscute sub denumirea de igamide, au bune calități mecanice, nu sunt inflamabile și au constante dielectrice mari.

d) Poliimidele:

Se obțin prin polimerizare din diamine aromatice și anhidride piromelitice.

Sunt polimeri termorigizi care se caracterizează printr-o excelentă rezistență la căldură. Unii își păstrează proprietățile mecanice până la ~ 400 °C și posedă totodată bune proprietăți electrice.

Se remarcă prin proprietăți de fricțiune, rezistență mare la temperaturi criogene, rezistență chimică mare la produșii organici, carburanți, uleiuri, dar nu rezistă la baze tari. Au o rezistență excepțională la radiații și la flacără (infuzibili).

Poliimidele se pot folosi la prepararea de paste, lacuri, vopsele, acoperiri termostabile etc. Prin ramforsare cu fibre de sticlă se obțin materiale din care se confecționează piese care necesită păstrarea proprietăților la temperaturi ridicate, stabilitate termică și rezistență la flacără (de ex.: motoare cu reacție, părți de generatoare, forme pentru spirale și bobine, suporturi pentru circuite, izolatori termici, condensatori, comutatori etc.). Filmele poliimidice (de ex.: filmul Kapton) oferă excelente proprietăți până la temperaturi ridicate (~ 450 °C).

e) Poliesterii:

Poliesterii sunt polimerii care conțin grupa esterică ($-\text{CO} - \text{O} -$) ce rezultă din reacția de esterificare - condensare dintre un acid (de obicei dicarboxilic) și un alcool sau un produs cu funcțiuni alcoolice.

Uzual, grupa poliesterilor cuprinde poliesteri nesaturați, saturați și liniari.

Materialele din poliesteri rezistă la căldură până la $\sim 120^{\circ}\text{C}$, au proprietăți dielectrice bune, indice de refracție mare (1,52 – 1,60), iar proprietățile mecanice sunt în funcție de materialul de ranforsare (de ex.: fibre de sticlă, azbest, celuloză etc.) sau de umplutură (de ex.: caolin, talc, bioxid de titan etc.).

Aplicațiile poliesterilor sunt numeroase, realizându-se următoarele tipuri de poliesteri: de uz general, stabiliți la lumină, rezistenți la agenți chimici, la temperaturi ridicate, șoc, flexibili, rezistenți la foc.

Se utilizează la obținerea de lacuri fără solvenți, ca lianți pentru stratificare, ca rășini de turnare și impregnare, pentru înglobări de micromotoare și transformatoare etc.

Poliesterii armați cu fibre de sticlă pot înlocui oțelul fiind mult mai ușori decât acesta și având o rezistență mecanică foarte bună. Astfel, se utilizează ca materiale de construcție, în industria aviatică, feroviară, de automobile etc.

Un reprezentant important este polietilentereftalatul (PET):



El are molecule liniare, este termoplastic și cu proprietăți dielectrice și termice foarte bune. Foliile PET (numite comercial Hostafan, Mylan etc.) au o absorbție de apă redusă, rezistență bună la întindere și sfâșiere, la acțiunea microorganismelor, uleiurilor, acizilor etc. Se utilizează ca dielectric pentru condensatoare, la izolarea conductelor, la fabricarea izolațiilor de creștătură etc.

Tabelul XI.8 prezintă unele caracteristici ale unor materiale plastice de policondensare.

Tabelul XI.8. Principalele caracteristici ale unor materiale plastice de policondensare

	Caracteristica	Unitatea de măsură	Fenoplaste	Aminoplaste
1	densitatea	g / cm^3	1,30 - 1,70	1,20 - 1,55
2	higroscopicitatea	%	0,12 - 0,40	0,01 - 0,8
3	rezistența la tracțiune	kgf / cm^2	210 - 630	350 - 910
4	alungirea la rupere	%	1,5 - 2	0,3 - 1
5	conductibilitatea termică	$10^{-4} \cdot \text{cal} / \text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{grd}$	3,5 - 8,4	6,5 - 17
6	stabilitatea termică	$^{\circ}\text{C}$	71 - 150	77 - 205
7	rezistivitatea electrică de volum	$\Omega \cdot \text{cm}$	$10^9 - 10^{13}$	$10^9 - 10^{14}$
8	rigiditatea dielectrică	kV / mm	10 - 15	5 - 16
9	constanta dielectrică (la 60 Hz și 20 $^{\circ}\text{C}$)	-	6,5 - 7,5	6,2 - 15,5
10	factorul de pierderi dielectrice (la 60 Hz și 20 $^{\circ}\text{C}$)	-	0,1 - 0,15	0,03 - 0,23
11	denumiri comerciale ale polimerului și ale derivaților săi	-	Alberit, Bachelite, Dekorit, Durez, Impregнал, Kerit, Plastifen, Resinol, Trolon, Trolitan, ...	Kaurit, Aldur, Pollopas, Ultrapas, Presal, Iganil, Ultralite, Melamine, Melaplast, ...

(continuare Tabelul XI.8)

	Poliamide (Nylon 6)	Poliimide	Poliesteri (nesaturați)
1	1,12 - 1,17	1,30 - 1,43	1,10 - 1,46
2	0,6 - 1,88	0,32	0,15 - 0,6
3	490 - 980	750 - 900	420 - 900
4	10 - 320	6 - 9	< 5
5	5,85	37 - 43	4
6	80 - 146	240	121
7	$10^{12} - 10^{15}$	$> 10^{16}$	10^{14}
8	12 - 20,5	26	15 - 20
9	3,7 - 5,5	3,4 - 3,6	3 - 4,36
10	0,02 - 0,06	0,005	0,003 - 0,028
11	Nylon, Capron, Perlon, Relon, Silon, Rilsan, Supramid, ...	Fenilon, Kapton, Pyralin, Resine, Vespel, ...	Alpon, Diolen, Duroglas, Filon, Laminite, Teloron, Vestopal, ...

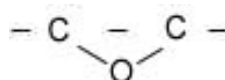
C. Mase plastice obținute prin poliadiție

Din această categorie fac parte masele plastice epoxidice și poliuretanii.

a) Rășinile epoxidice:

Sunt polimeri termorigizi care conțin grupe epoxi cu o mare reactivitate.

grupa epoxi:



Cele mai utilizate rășini epoxidice se obțin din reacția dintre bisfenol A și epiclorhidrină, urmată de o reticulare (durificare) cu un agent de întărire (de ex.: amine, amide, acizi organici etc.). În timpul durificării, gruparea epoxi se distruge, permițând agentului de întărire să se fixeze și să formeze un polimer reticulat cu masă moleculară mare (rășina epoxidică propriu-zisă).

Rășinile epoxidice prezintă flexibilitate mare, rigiditate ridicată, proprietăți mecanice și dielectrice foarte bune dar dependente de temperatură, sunt neinflamabile și se întăresc rapid, sunt rezistente la acțiunea curenților de scurgere, a agenților chimici și au stabilitate termică bună. Datorită grupărilor polare conținute, rășinile epoxidice aderă foarte bine la suprafețe metalice, ceramice, mase plastice etc. Au contracție mică la răcire (0,5 – 2 %), se prelucurează ușor, nu prezintă tensiuni interne și nu dezvoltă descărcări parțiale.

Aplicațiile mai importante ale rășinilor epoxidice sunt:

- rășini de turnare (pentru izolatoare de înaltă tensiune, camere de stingere, încapsulări de aparate, cutii terminale etc.);
- rășini de presare (pentru izolații de creștătură, piese fără eforturi interne etc.);
- rășini de impregnare și de lipire; adezivi și masticuri (pentru stratificate, sisteme de izolație la micromotoare și mașini mari, la emailarea conductoarelor etc.);
- spume, fibre etc.

b) Poliuretanii (PU):

Sunt polimeri rezultați din reacția de poliadiție dintre izocianați și polialcoolii, și pot avea molecule liniare sau spațiale. Structura caracteristică poliuretanilor este:



PU cu molecule liniare sunt termoplastici și au proprietăți asemănătoare poliamidelor, dar absorbție de apă mai redusă. PU cu molecule spațiale sunt termorigizi și au proprietăți asemănătoare fenoplastelor, cu excepția higroscopicității (mai mică), a rezistivității și rezistenței la curenții de scurgere pe suprafață (mai mari).

Se produc diverse tipuri de PU, precum: spumele poliuretanice, poliuretanii elastomeri, poliuretanii plastici și amestecuri pe bază de poliuretani. Aceștia au diverse aplicații practice: rășini de presare, lacuri de emailare, adezivi (la încheierea lemnului, a produselor ceramice, a materialelor plastice etc.), cleiuri, spume de poliuretani (pentru izolații termice la utilajele frigorifere, la construcții aeronautice și navale, la diferite obiecte casnice etc.), poliuretani plastici sub formă de folii și filme.

În Tabelul XI.9 sunt prezentate principalele caracteristici ale unor materiale plastice de poliadiție.

Tabelul XI.9. Principalele caracteristici ale unor materiale plastice de poliadiție

	Caracteristica	Unitatea de măsură	Rășini epoxidice (pentru turnare fără umplutură)	Poliuretani (elastomeri, termoplastici)
1	densitatea	g / cm ³	1,11 - 1,40	1,24 - 1,26
2	higroscopicitatea	%	0,08 - 0,15	-
3	rezistența la tracțiune	kgf / cm ²	280 - 910	280 - 560
4	alungirea la rupere	%	3 - 6	100 - 600
5	conductibilitatea termică	10 ⁻⁴ · cal / s·cm·grd	4 - 5	5
6	stabilitatea termică	°C	120 - 288	88
7	rezistivitatea electrică de volum	Ω · cm	10 ¹² - 10 ¹⁷	2 · 10 ¹¹
8	rigiditatea dielectrică	kV / mm	16 - 20	18 - 20
9	constanta dielectrică (la 60 Hz și 20 °C)	-	3,5 - 5	6,7 – 7,5
10	factorul de pierderi dielectrice (la 60 Hz și 20 °C)	-	0,002 – 0,01	0,05 – 0,06
11	denumiri comerciale ale polimerului și ale derivaților săi	-	Duralit, Epodur, Epon, Epoxiglas, Ionit, Unox, ...	Desmodur, Elastollan, Foamart, Moltopren, Perlon V, Urepan ...

D. Alte tipuri de materiale plastice

a) Materiale plastice celulozice:

Materiale plastice celulozice au la bază celuloza și fac parte din categoria polimerilor termoplastici.

Celuloza este un compus macromolecular natural, cu molecula (C₆H₁₀O₅)_n liniară. Macromoleculele celulozice se grupează în micle (tuburi subțiri) care, la rândul lor, se grupează în același mod, formând fibrile și apoi fibre celulozice. Această structură poroasă explică absorbția foarte mare de apă a celulozei și a produselor pe bază de celuloză.

Celuloza are proprietăți dielectrice mai reduse decât materialele cu structură compactă, care variază mult cu densitatea, conținutul de umiditate, temperatura și frecvența câmpului electric. Având molecule polare, permitivitatea și pierderile dielectrice au valori mari ($\epsilon' = 6,7 - 7$ și $\text{tg } \delta = 0,005 - 0,01$).

Pentru reducerea higroscopicității și îmbunătățirea caracteristicilor dielectrice și a stabilității termice și chimice, celuloza se impregnează cu substanțe electroizolante (uleiuri minerale, uleiuri clorurate polare etc.).

Prin modificarea chimică a moleculelor de celuloză se obțin esteri (acetați, nitrați etc.) sau eteri (etil și benzilceluloză) ai celulozei. Producții obținute prezintă higroscopicitate mai redusă și proprietăți dielectrice și termice superioare.

Acetatul de celuloză se obține prin tratarea celulozei cu acid acetic sau anhidridă acetică în prezență de acid sulfuric. Este un material rezistent la acțiunea ozonului, a uleiurilor, benzinei și a descărcărilor parțiale și are o bună stabilitate termică. Se utilizează la izolarea cablurilor, ca dielectric pentru condensatoare, la fabricarea lacurilor și maselor de turnare, la obținerea de obiecte, ambalaje etc.

Azotatul de celuloză (nitroceluloza) se obține prin tratarea celulozei cu acid azotic și sulfuric. Azotatul de celuloză este unul dintre cele mai rezistente materiale termoplastice, are stabilitate dimensională bună, absorbție de apă mică, dar este foarte inflamabil.

Se utilizează la obținerea de explozivi, de lacuri și filme fotografice, a unor materiale plastice (plăci, tuburi). În amestec cu camforul dă semifabricatul numit celuloid.

Produse pe bază de celuloză

Celuloza este foarte mult utilizată în diverse scopuri. În electrotehnică ea se folosește sub formă de hârtii, cartoane, fire, fibre, țesături, filme (celofan). Este ieftină și ușor prelucrabilă.

Hârtia de cablu are densitate mică (pentru a se putea impregna), rezistență la tracțiune și sfâșiere mare. Se utilizează la izolarea cablurilor de energie, a conductoarelor de bobinaj etc.

Hârtia de condensator este mai omogenă, subțire, densă, cu rigiditate dielectrică, permitivitate și rezistivitate electrică mari și cu pierderi dielectrice reduse. Se utilizează impregnată, ca dielectric pentru condensatoare.

Cartonul electrotehnic (preșpanul) este format din straturi de hârtie foarte fină presate în stare umedă. Are proprietăți mecanice bune, este rezistent la acțiunea uleiului și se utilizează ca izolație de creștături, la izolarea transformatorilor etc.

Denumirile uzuale ale materialelor plastice celulozice sunt: Acelon, Cellophan, Celluloid, Durapon, Acetophane, Cellulate etc.

b) Cauciucuri și elastomeri:

Cauciucurile sunt materiale cu elasticitate mare care sub acțiunea unor forțe mecanice exterioare se deformează dar își recapătă dimensiunile inițiale după îndepărtarea forței solicitante. Elastomerii sunt materiale care se deformează cu ușurință, dar revenirea la starea inițială se face foarte încet.

Cauciucul natural este un polimer al izoprenului. El are proprietăți dielectrice foarte bune, dar caracteristici termice și mecanice reduse. Pentru îmbunătățirea acestor caracteristici cauciucul natural se vulcanizează, proces prin care macromoleculele se leagă între ele prin punți de sulf. Conținutul de sulf poate varia între 4 % (pentru cauciucul moale) și 45 % (pentru ebonită).

Cauciucul natural este atacat de oxigen și ozon, de aceea se introduc în masa polimerică antioxidanți (fenoli, amine, fosfați aromatici), materiale parafinoase sau bituminoase. Se utilizează la izolarea conductelor electrice flexibile, a cablurilor, a benzilor adezive, la tensiuni joase etc.

Cauciucurile sintetice au caracteristici dielectrice mai slabe decât cauciucul natural, dar au proprietăți termice și mecanice superioare și o rezistență mai bună la acțiunea solvenților, uleiurilor etc.

Din această categorie fac parte:

- cauciucurile pe bază de butadienă; se obțin prin polimerizarea dimetilbutadienei (cauciucul Buna) sau clorbutadienei (Buna S, Buna SS), cu acrilonitrili (Perbutanul) etc. Se utilizează la confecționarea mantalelor pentru cabluri ce lucrează în medii umede, toxice etc. Perbutanul este semiconductor și se utilizează la fabricarea curelelor de transmisie;
- cauciucurile din poliacrilați; se obțin prin policondensarea polisulfurilor și policlorurilor metalelor alcalino - pământoase (Perdurenul, Thiocolul, Rezinita etc.), a siloxanilor (polisiloxani, cauciucuri siliconice). Se utilizează pentru izolarea cablurilor de alimentare a lămpilor fluorescente, la autovehicule, în instalații Röntgen etc.

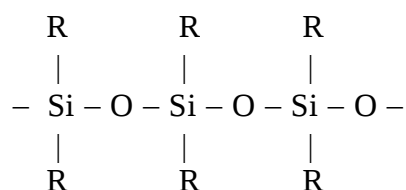
Elastomerii se obțin din rășini de polimerizare sau poliadiție. Din această categorie fac parte polietilena clorosulfonată (Hypanol), cauciucul butilic și elastomerii fluorurați.

Se utilizează la izolarea conductoarelor, cablurilor etc.

c) Siliconii:

Siliconii reprezintă o clasă de polimeri semianorganici - poliorganosiloxani obținuți prin policondensare.

Macromolecula siliconilor este constituită dintr-un schelet de atomi de siliciu alternați cu atomi de oxigen și grupe laterale (radicali organici) legate de atomii de siliciu:



Prin urmare, proprietățile lor îmbină caracteristicile electrice foarte bune ale materialelor organice, cu stabilitatea chimică și termică mare a materialelor anorganice. Sunt neinflamabile (pot funcționa la temperaturi mari, $< 400^{\circ}\text{C}$), nehigroscopice, nu dezvoltă gaze toxice și aderă bine la suprafețele metalice.

În funcție de structura lor moleculară, siliconii se prezintă sub formă de uleiuri și unsori (cei cu molecule scurte), cauciucuri siliconice (cei cu molecule liniare și cu punți de legătură rare) și rășini siliconice (cei cu molecule spațiale sau rețele moleculare).

Uleiurile și unsorile siliconice se utilizează pentru ungerea mecanismelor din mase plastice, în construcția transformatoarelor speciale, a matrițelor pentru turnarea rășinilor sintetice etc.

Rășinile siliconice se utilizează la fabricarea lacurilor de acoperire (pentru țesături de azbest, sticlă etc.), a lacurilor de lipire (pentru stratificare etc.), a lianților pentru mase plastice presate, în realizarea sistemelor de izolație ale mașinilor electrice de puteri mari și tensiuni înalte, a celor cu regim greu de lucru (pentru laminoare, macarale etc.) etc.

Tabelul XI.10 prezintă unele caracteristici ale unor materiale plastice speciale.

Tabelul XI.10. Principalele caracteristici ale unor materiale plastice speciale

	1	2	3	4	5	6	7	8
Unitatea de măsură	g / cm ³	%	10 ⁷ · N / m ²	°C	Ω · cm	MV/m	-	-
Materiale celulozice:								
Acetat de celuloză	1,27	1,7 - 7	9 - 11	55	10 ¹⁰ - 10 ¹⁵	17	5,4	0,23
Hârtie de condensator	1 - 1,25	-	4 - 8	90	-	28 - 50	3,7	0,0025
Hârtie pentru cablu	0,5 - 0,8	-	3,4 - 11	90	10 ⁹ - 10 ¹¹	8 - 15	3 - 3,5	0,022
Preșpan	1,2 - 1,3	-	4 - 10	90	10 ¹¹ - 10 ¹²	9 - 12	3 - 5	-
Cauciucuri și elastomeri:								
Cauciuc natural	0,93 - 1,6	1 - 2	24 - 31	75	10 ¹³ - 10 ¹⁵	10 - 24	2,7 - 5	0,0005 - 0,002
Ebonită	1,12 - 1,4	0,02 - 1	28 - 70	60	-	12 - 29	2 - 5	0,005 - 0,02
Buna S	0,94 - 1,4	3 - 4	17 - 21	75	10 ¹² - 10 ¹⁴	18 - 24	2,8 - 4,2	0,005 - 0,035
Cauciuc butilic	0,9 - 1,3	0,3 - 0,5	5 - 20	80 - 90	10 ¹¹ - 10 ¹²	16 - 32	2,1 - 4	0,003 - 0,08
Siliconi:								
Rășini siliconice	-	0,1 - 0,2	5,5 - 7	-	1 - 1000	20 - 70	2,7 - 3,5	0,0005 - 0,007
Cauciuc siliconic	1,2 - 1,5	0,5 - 2,4	2 - 10	175 - 200	10 ¹¹	12 - 29	2,8 - 7	0,001 - 0,01

1 = Densitatea; 2 = Absorbția de apă; 3 = Rezistența la rupere; 4 = Stabilitatea termică; 5 = Rezistivitatea electrică de volum; 6 = Rigiditatea dielectrică (la 20 °C și 50 Hz); 7 = Constanta dielectrică (la 20 °C și 800 Hz); 8 = Factorul de pierderi dielectrice (la 20 °C și 800 Hz).

2. LUBRIFIANȚI

Lubrifiantii sunt substanțe organice sau minerale, naturale sau sintetice care se interpun între suprafețele solide aflate în contact și în mișcare relativă, în scopul micșorării frecării. În acest mod se evită frecarea uscată a suprafețelor și este împiedicată creșterea prea mare a temperaturii și degradarea suprafețelor respective.

Lubrifiantii au și alte roluri de mare importanță tehnică, în afară de micșorarea frecării. Astfel, în cazul motoarelor cu ardere internă, lubrifiantul contribuie și la:

- înlăturarea căldurii rezultate prin combustie și prin frecare;
- protecția împotriva coroziunii datorate umidității, oxigenului din aer sau a produselor de ardere;
- asigurarea etanșeității pistoanelor din cilindru;
- îndepărtarea de pe cilindru a produselor arderii incomplete, care contribuie la formarea cocsului și la uzura pieselor;
- evitarea pătrunderii de impurități în lagăre, care pot produce uzura prin abraziune, și chiar gripajul pieselor (sudarea lor termică în urma frecărilor uscate).

2.1. Regimuri de frecare / ungere

Frecarea este un proces complex de natură moleculară, mecanică și energetică ce are loc între două suprafețe în contact aflate în mișcare relativă.

Tribologia (*tribos* = frecare și *logos* = știință) este o ramură a științelor tehnice care studiază fenomenele complexe ce intervin în procesele de frecare ÷ ungere ÷ uzare.

Regimurile de frecare (ungere) sunt, în principal, de tipul: frecare uscată, fluidă, limită, mixtă și elastohidrodinamică.

a) Frecarea uscată se întâlnește în cazul în care, între suprafețele în mișcare relativă, contactul se realizează direct, fără interpunerea unui film lubrifiant. Legătura dintre elementele mobile în mașini și mecanisme se asigură prin cuplele de frecare. În acest caz, suprafețele de frecare prezintă rugozități (microasperități) a căror distribuție este aleatoare. Sub acțiunea unei sarcini, aceste rugozități se deformează elastic, plastic sau se rup ca urmare a forfecării punctelor de sudură.

b) Regimul fluid. Frecarea (ungerea) fluidă se caracterizează prin existența unui film continuu de lubrifianț care separă suprafețele de frecare (Fig. XI.3a). Stratul de lubrifianț trebuie să fie destul de gros, adică să fie cel puțin dublu față de înălțimea asperităților suprafețelor.

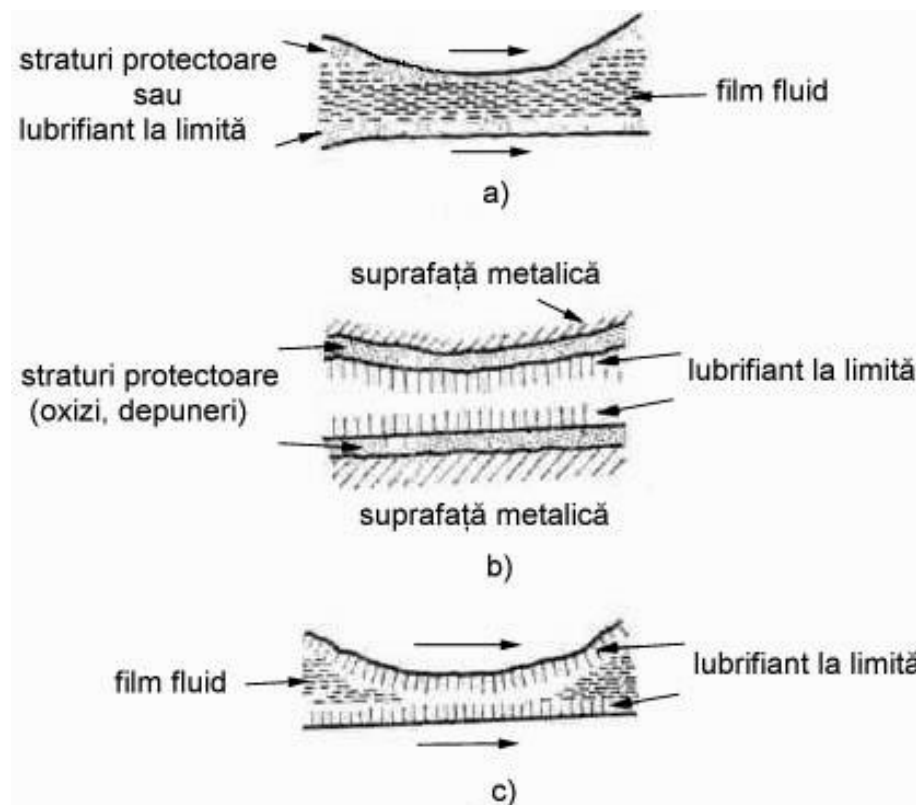


Figura XI.3. Regimuri de ungere: a) fluid; b) semifluid (la limită); c) mixt

Filmul fluid de lubrifianț se poate realiza fie prin efecte hidrodinamice (regim de ungere hidrodinamic) induse de mișcarea relativă a suprafețelor de frecare, fie prin introducerea fluidului din exterior cu presiune între suprafețe (regim de ungere hidrostatic).

Fenomenele care apar în procesul frecării fluide sunt determinate doar de proprietățile fizice ale lubrifianțului.

c) Regimului semifluid (la limită). Ungerea în regim semifluid se referă la situațiile de frecare în care stratul de lubrifianț are o grosime foarte mică, redusă la grosimea câtorva straturi moleculare legate de metal prin forțe de adeziune (adsorbție sau chimiosorbție). Natura frecării limită se explică prin proprietățile particulare ale straturilor moleculare de lubrifianț adsorbite și ale straturilor vecine (aflate parțial sub influența forțelor de adeziune) (Fig. XI.3b). Ea depinde de mulți factori: proprietățile fizico - chimice ale lubrifianțului și materialului, viteză, sarcină, temperatură etc.

d) Regimul mixt. Ungerea în regim mixt apare în cazul în care, deși filmul de lubrifianț are o grosime suficientă (corespunzătoare ungerii hidrodinamice), el se rupe, permițând contactul

direct între suprafețe, dar se reface ulterior (Fig. XI.3c). Acest regim este tranzitoriu, manifestându-se la pornirea mașinilor și la schimbarea sensului de mișcare al suprafețelor (în cazul când se aplică brusc o sarcină dinamică accidentală).

e) Ungerea elastohidrodinamică. Acest regim de ungere se manifestă ca urmare a conjugării a două efecte: deformarea elastică a rugozităților și creșterea viscozității lubrifianțului sub influența presiunii, care determină menținerea în zona de contact a unei pelicule subțiri de lubrifianț (Fig. XI.4). Ea permite explicarea faptului că unele cuple de frecare, încărcate cu contacte punctiforme sau liniare, se comportă ca și cum lubrifierea s-ar face în regim hidrodinamic.

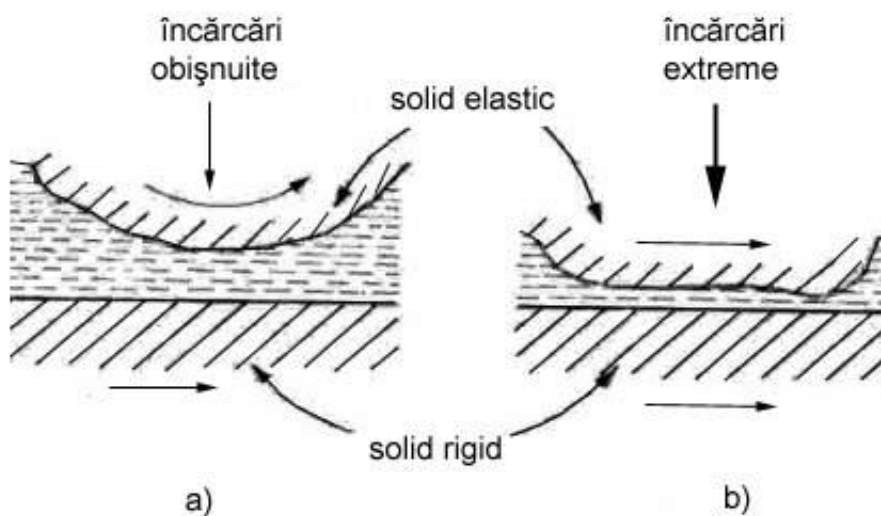


Figura XI.4. Structura filmelor în curgere fluidă: a) hidrodinamică;
b) elastohidrodinamică

2.2. Clasificarea lubrifianților

După starea lor de agregare, lubrifianții se clasifică în lubrifianți solizi, lichizi (uleiuri și unsori consistente) și gazoși.

2.2.1. Lubrifianți solizi

Pentru ca o substanță solidă să aibă proprietăți de lubrifiere trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să aibă o bună aderență la suprafețele de frecare;
- să poată forma un film continuu și durabil;
- să prezinte elasticitate și stabilitate termică;
- să aibă un coeficient de frecare mic, realizat prin rezistență mică la forfecare și duritate mică;

- să prezinte o granulație fină și uniformă;
- să nu conțină impurități cu caracter abraziv și coroziv.

În funcție de modul lor de formare și al proprietăților lor fizice, lubrifianții solizi se împart în patru grupe:

- substanțe cu structură cristalină lamelară (de ex.: grafitul, disulfura de molibden MoS_2 , nitrura de bor, cloritul de zirconiu);
- metale moi (In, Pb, Ag, Ba, Zn, Cu);
- substanțe organice de conversie (de ex.: oxizi ai diferitelor metale, sulfuri, cloruri, fosfați);
- substanțe nemetalice anorganice (de ex.: sticlă, carburi, bromuri, materiale grafito - ceramice).

În Tabelul XI.11 se prezintă câteva destinații ale lubrifianților solizi.

Tabelul XI.11. Destinații ale unor lubrifianți solizi

Tipul de lubrifiant	Domeniul de utilizare
disulfura de molibden, MoS_2	autovehicule (tije supapelor, segmentii pistonului, suprafețele lagărelor, interiorul articulațiilor sferice etc.)
grafit coloidal, materiale plastice impregnate cu MoS_2	transmisii de lanțuri
grafit, sticlă, MoS_2 dispersat în apă sau ulei, talc, cărbune de lemn, grafit coloidal, grafit-suspensie în alcool etc.	prelucrarea metalelor prin: extruziune, forjare, turnare, broșare.
grafit coloidal în apă și ulei	prelucrarea sticlei
solzi de Cu, MoS_2 , grafit, MgO	asamblări filetate
grafit, MoS_2 în amestec cu săpunuri	macarale, locomotive
grafit	reactoare atomice

2.2.2. Lubrifianți gazoși

Acești lubrifianți cu o utilizare mai rară, asigură un regim de ungere mixt, intermediar între regimul uscat și cel fluid.

Proprietățile specifice ale gazelor (compresibilitatea, expansibilitatea, valorile diferite ale viscozității) comparativ cu lichidele, determină deosebiri între ungerea cu gaze și ungerea cu lichide.

Cel mai utilizat lubrifiant gazos este aerul, deși nu prezintă proprietăți de onctuoșitate (de ungere propriu-zisă). Prin urmare, el nu permite funcționarea în regim limită și semifluid, ceea ce impune precauții la pornire și oprire, și utilizarea unor materiale cu proprietăți bune de frecare uscată.

Lubrifierea cu aer prezintă dezavantajul unei portanțe limitate față de lubrifierea lichidă datorită compresibilității gazelor și viscozității reduse. În schimb, lubrifierea cu aer reduce frecările foarte mult și în consecință o mare reducere a căldurii produse prin frecare și a uzurii. Acest fapt conduce la reducerea gabaritelor și a greutății, creșterea performanțelor și simplificarea întreținerii.

2.2.3. Lubrifianți lichizi

Lubrifiantii lichizi sunt cei mai folosiți în practică și manifestă bune proprietăți de onctuoșitate (de ungere).

Din această categorie fac parte uleiurile minerale și uleiurile sintetice, dar și unsorile consistente (lubrifianți semifluidi).

Uleiurile sunt substanțe lichide la temperatura și presiunea obișnuită, iar unsorile sunt produse semifluide, plastice, viscoase și de consistență foarte variată.

În Fig. XI.5 se prezintă clasificarea uleiurilor după natura și destinația lor.

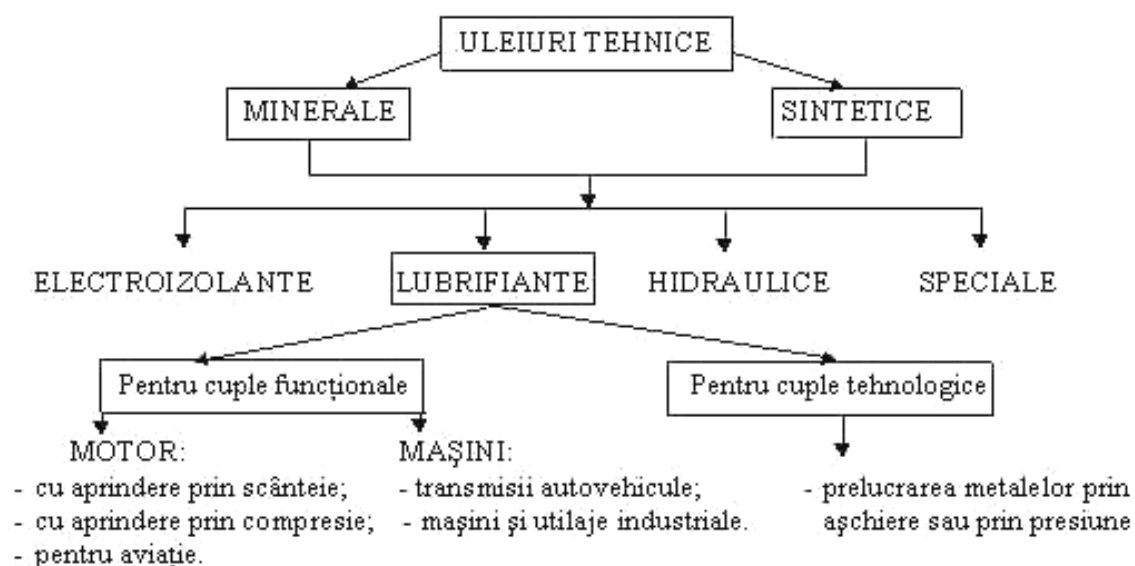


Figura XI.5. Clasificarea uleiurilor tehnice

- **a) Uleiurile minerale** se obțin prin distilarea la vid a păcurii, produs ce rămâne în mare cantitate la distilarea primară a țițeiului (vezi capitolul X.1).

Materia primă din care se obțin uleiurile minerale, adică păcura, este alcătuită din hidrocarburi cu masă moleculară mare și constituție relativ complexă. După natura hidrocarburilor componente se disting: păcuri parafinoase (conțin cantități mari de alcani lichizi și solizi), păcuri naftenice (conțin în special cicloalcani) și păcuri asfaltoase sau neparafinoase (conțin un procent ridicat de hidrocarburi aromatice).

Păcura supusă procesului de distilare, la presiune redusă și în prezența vaporilor de apă, duce la izolarea uleiurilor ușoare, mijlocii și grele, funcție de temperatura la care are loc această separare. Uleiurile lubrifiante obținute conțin unul sau mai multe tipuri de uleiuri de bază, care pot fi parafinice, naftenice sau aromatice, în funcție de caracterul predominant. După distilare, uleiurile obținute sunt supuse în continuare unui proces de rafinare pentru a se îndepărta unele componente acide, bazice, rășinoase sau alcani solizi.

Prezența acidității în uleiuri (acizi organici și urme de acid sulfuric) este foarte periculoasă deoarece conferă acestuia proprietăți corozive. Îndepărtarea acidității din uleiuri se realizează prin tratarea lor cu substanțe bazice (hidroxid de sodiu, var, sodă, amoniac etc.).

Îndepărtarea substanțelor bazice (baze piridinice, amine) din uleiuri se realizează prin tratarea cu acid sulfuric, cu care ele formează săruri de amoniu ușor de separat.

Substanțele solide (cum sunt alcanii solizi) se îndepărtează din uleiuri prin tratarea lor cu solvenți selectivi.

Compuși macromoleculari (dacă există) se separă din uleiuri prin adsorbție cu pământuri decolorante, astfel încât uleiul rezultat capătă o colorație mai deschisă.

Pentru electrotehnică, prezintă importanță următoarele uleiuri minerale: uleiul de transformator și uleiul de cablu și de condensator.

Uleiul de transformator se utilizează în transformatoare (ca electroizolant și mediu de răcire) și în întrerupătoare de înaltă tensiune (ca electroizolant și mediu de stingere a arcului electric). Fiind nepolar, are permitivitatea relativ redusă ($\epsilon' = 2,2 - 2,4$) și puțin variabilă cu temperatura și frecvența câmpului. În schimb, factorul de pierderi ($\text{tg } \delta$) crește sensibil cu creșterea temperaturii datorită creșterii conductivității electrice. Creșterea temperaturii determină și o variație a rigidității dielectrice. La temperaturi ridicate, Fe și Pb reacționează chimic cu uleiul, iar Cu și Cd constituie catalizatori ai descompunerii sale.

Uleiul de cablu și de condensator se utilizează în izolații. O caracteristică a uleiului de cablu o constituie viscozitatea sa, apropiată sau mai mare comparativ cu cea a uleiului de transformator. Pentru a avea o viscozitate mare la temperatura de exploatare ($40 - 50^\circ\text{C}$), uleiul de cablu se amestecă cu colofoniu (10 %) în cazul impregnării hârtiei, sau cu poliizobutilenă în cazul cablurilor cu gaz sub presiune.

Uleiul de condensator are un grad de rafinare înalt, pierderi dielectrice reduse ($\tan \delta = 10^{-4} - 10^{-3}$), rezistivitate ridicată ($> 10^{11} \Omega \cdot m$) și se utilizează în construcția condensatoarelor de capacități mari.

- **b) Uleiuri sintetice.** Prin sinteză se pot obține uleiuri cu însușiri asemănătoare sau chiar superioare uleiurilor minerale. Uleiurile sintetice se obțin prin reacții de polimerizare și policondensare, distingându-se în special uleiurile clorurate, fluorurate și siliconice.

Uleiurile de polimerizare se obțin prin polimerizarea alchenelor inferioare (etena, butena, izobutena etc.). Acestea prezintă dezavantajul că la $250 - 300^\circ C$ se depolimerizează, conducând la apariția unor compuși volatili și inflamabili.

Prin polimerizarea tetrafluoretilenei se pot obține uleiuri neinflamabile, care nu se descompun până la $300^\circ C$ și posedă proprietăți dielectrice foarte bune.

Uleiurile de polimerizare se utilizează în construcția de transformatoare, de condensatoare cu hârtie, a întrerupătoarelor etc.

Uleiurile de policondensare se obțin din acizi dibazici (acidul ftalic, adipic etc.) esterificați cu alcooli superiori. Aceste uleiuri esterice servesc la prepararea lubrifiantilor pentru turboreactoare și cupluri ce funcționează la temperaturi scăzute.

Uleiurile siliconice sunt dimetilsiloxani liniari nereticulați obținuți prin policondensarea dihidroxi - dimetil - silanului. Aceste uleiuri au proprietăți dielectrice asemănătoare uleiului mineral, absorbție de apă redusă și temperatura de inflamabilitate ridicată ($350 - 475^\circ C$), acțiune corozivă mică și viscozitate aproape constantă în domeniul lor de utilizare (între $-50^\circ C$ și $+450^\circ C$).

Se utilizează în construcția transformatoarelor speciale, pentru ungerea mecanismelor din mase plastice, a matrițelor pentru turnarea rășinilor sintetice etc.

- **c) Unsurile consistente** sunt folosite în locuri de ungere unde nu se pot utiliza uleiurile minerale, de exemplu rulmenți, roți dințate, valțuri, laminoare, calandre etc.

Unsurile consistente sunt dispersii coloidale de săpun în ulei mineral și au o consistență variabilă.

Se cunosc mai multe tipuri de unsori consistente:

- *unsori antifricționale*, care reduc frecarea și se obțin din ulei mineral și săpun;
- *unsori fricționale* sau *de adeziune*, care măresc frecarea, asigură adezivitatea și împiedică alunecarea. Se obțin prin amestecarea uleiurilor minerale cu grăsimi, ceruri și adezivi (bitum, ulei de in, rășini naturale etc.). Se utilizează la ungerea curelelor de transmisie și cablurilor;

- *unsori de protecție*, care sunt amestecuri de grăsimi și ulei mineral, sau de parafină și ulei mineral. Ele trebuie să fie neutre din punct de vedere chimic (anticorozive) și rezistente la oxidare. Se utilizează pentru protejarea cablurilor, roților dințate, turbinelor etc.

- *unsori bune conducătoare de electricitate*, conțin grafit și servesc la ungerea contactelor la tramvaiele electrice, a colectoarelor de la dinamuri etc.

2.3. Proprietăți ale lubrifianților lichizi

Proprietățile funcționale ale uleiurilor lubrifiante determină comportarea lor în procesul de frecare. Ele pot fi împărțite în două grupe:

- proprietăți de ungere (lubrifiante), care asigură reducerea sau preîntâmpinarea formelor de uzare și reducerea pierderilor prin frecare;

- proprietăți fizico - chimice caracteristice funcționării (proprietăți de serviciu sau tehnologice), care condiționează protecția anticorozivă, cantitatea de depuneri, menținerea peliculei de lubrifiant la temperaturi ridicate de lucru etc.

Evaluarea proprietăților funcționale ale uleiurilor se realizează prin intermediul: caracteristicilor de curgere (viscozitatea) și ungere (onctuozitatea), a caracteristicilor de stabilitate și puritate (stabilitatea la oxidare, aciditatea și efectul coroziv, conținutul de impurități mecanice și apă, cifra de cocs, conținutul de cenușă etc.), precum și a caracteristicilor de identificare (densitatea, culoarea, transparența, fluorescența, punctul de inflamabilitate, punctul de picurare, conductivitatea termică, căldura specifică și comportarea față de materialele de etanșare).

2.3.1. Caracteristici fizice de curgere. Viscozitatea

Caracteristicile fizice de curgere, reologice sunt determinate de: **viscozitate**, variația viscozității cu temperatura și presiunea și comportarea la temperaturi joase.

a) Viscozitatea caracterizează *frecarea internă a lubrifianțului, rezistența sa la curgere și reprezintă unul din criteriile de bază în alegerea lubrifianțului optim pentru o anumită situație de ungere.*

La lichidele în mișcare, frecarea poate să apară în următoarele situații:

- Deplasarea lichidului are loc pe lângă un perete solid (tub sau lagăr) (Fig. XI.6a). Stratul de lichid care se deplasează în vecinătatea peretelui este reținut prin forțe moleculare și va curge cu viteze mai mici decât restul straturilor. Apar deci straturi cu viteze de curgere diferite.

- Straturile de lichid se deplasează, unele față de altele cu viteze diferite, pe un plan orizontal (Fig. XI.6b). Straturile din apropierea planului (datorită forței de coeziune) se vor deplasa cu o viteză mai mică decât cele plasate la o distanță mai mare (deci: $v_3 > v_2 > v_1$), viteza de deplasare crescând cu distanța de la planul orizontal. De asemenea, straturile cu viteze mari caută să antreneze pe cele cu viteze reduse, care la rândul lor frânează pe primele. Apare astfel o forță de frecare (F), dată de legea lui Newton:

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx} \quad (XI.9)$$

unde: η = coeficient de viscozitate dinamică = viscozitate dinamică;

S = suprafața de contact;

$\frac{dv}{dx}$ = gradientul vitezei de curgere raportat la 1 cm distanță (x) între straturi.

În [S.I.], unitățile de măsură ale viscozității dinamice sunt:

$$[\eta]_{SI} = \frac{N}{m^2} \cdot s = Pa \cdot s = \frac{kg}{m \cdot s}$$

unde: Pa = Pascal; $1 Pa = 1 N / m^2$

În sistemul [C.G.S.], unitățile de măsură ale viscozității dinamice sunt:

$$[\eta]_{CGS} = \frac{g}{cm \cdot s} = P$$

unde: P = Poise, și submultiplul său cP (centiPoise); $1 cP = 10^{-2} P$

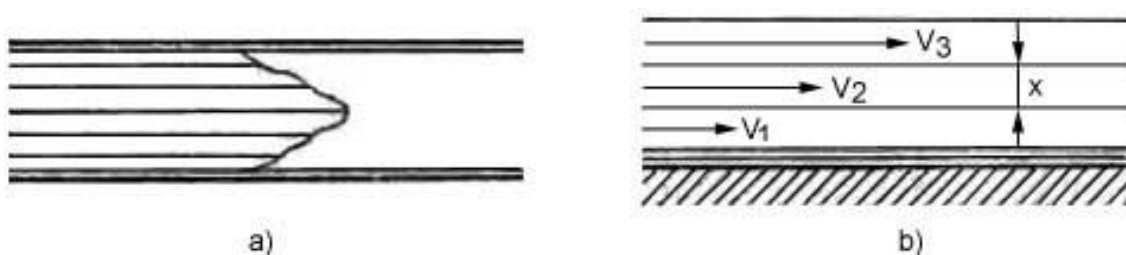


Figura XI.6. a) Profilul curgerii unui lichid în tub;

b) Curgerea unui lichid pe plan orizontal

Viscozitatea cinematică, ν , se determină din cea dinamică, cunoscând densitatea lichidului la temperatura respectivă (ρ_t):

$$\nu = \frac{\eta}{\rho_t} \quad (XI.10)$$

În sistemul C.G.S. unitățile de măsură ale viscozității cinematice sunt:

$$[\nu]_{\text{CGS}} = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} = \text{St}$$

unde: St = Stokes, și submultiplul său cSt (centiStokes); $1 \text{ cSt} = 10^{-2} \text{ St}$

Correspondența unităților din C.G.S. și S.I. este:

$$[\nu] = 1 \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} = 10^4 \text{ St} = 10^6 \text{ cSt}$$

Viscozitatea relativă reprezintă raportul dintre viscozitatea fluidului analizat și viscozitatea unui fluid de referință.

Obișnuit se folosesc viscozitățile relative convenționale, cea mai utilizată fiind viscozitatea convențională Engler (μ_{0E}) (în $^{\circ}\text{E}$):

$$\mu_{0E} = \frac{t_{\text{ulei}}}{t_{\text{apă}}} \quad (\text{XI.11})$$

unde: t_{ulei} = timpul de scurgere a 200 ml ulei, la o anumită temperatură, prin viscozimetrul Engler;

$t_{\text{apă}}$ = timpul de scurgere a 200 ml apă la 20°C , prin același viscozimetru.

Correspondența dintre viscozitatea convențională Engler (μ_{0E}) și viscozitatea cinematică (ν) exprimată în cSt este:

$$\begin{cases} \nu_{\text{cSt}} = 7,32 \cdot \mu_{0E} - \frac{6,21}{\mu_{0E}} & \text{pentru } \mu_{0E} = 1 \div 10 \\ \nu_{\text{cSt}} = 7,4 \cdot \mu_{0E} & \text{pentru } \mu_{0E} \geq 10 \end{cases} \quad (\text{XI.12})$$

Mărima viscozității uleiurilor stă la baza clasificării SAE (Society of Automotive Engineers, S.U.A.) a uleiurilor minerale. Acest sistem internațional de clasificare (în special în domeniul uleiurilor pentru autovehicule) stabilește un număr de clase de viscozitate ce corespund unui anumit domeniu limită de utilizare a uleiului ($-17,8^{\circ}\text{C}$ sau 0°F și $+98,9^{\circ}\text{C}$ sau 210°F) (Tabelul XI.12).

b) Variația viscozității cu temperatura:

Viscozitatea depinde de temperatură, scăzând cu creșterea temperaturii. Scăderea viscozității se datorează micșorării forțelor intermoleculare Van der Waals, ca urmare a creșterii agitației termice în regim de lucru. Creșterea excesivă a fluidității uleiului este însă nedorită, ea ducând la o scădere a calității sale de ungere.

Variația viscozității cu temperatura are o mare importanță în tehnică, deoarece condițiile de temperatură la care se efectuează ungerile nu sunt constante, temperatura fiind de obicei mai mică la pornire decât la regim. Pentru ca ungerea să se efectueze în condiții optime, viscozitatea de regim trebuie să aibă o valoare care să corespundă coeficientului de frecare minimă.

Tabelul XI.12. Corelația dintre numerele SAE și valoarea viscozității

Domeniul de utilizare	Numărul SAE	Viscozitatea la:							
		– 17,8 °C (sau 0 °F)				+ 98,9 °C (sau 210 °F)			
		minimă		maximă		minimă		maximă	
		cSt	°E	cSt	°E	cSt	°E	cSt	°E
Uleiuri pentru motoare termice	5 W *	–	–	1303	172	3,86	1,30	–	–
	10 W	1303	172	2606	344	3,86	1,30	–	–
	20 W	2606	344	10423	1376	3,86	1,30	–	–
	20	–	–	–	–	5,73	1,46	9,62	1,80
	30	–	–	–	–	9,62	1,80	12,94	2,12
	40	–	–	–	–	12,94	2,12	16,77	2,52
	50	–	–	–	–	16,77	2,52	22,68	3,19
Uleiuri pentru transmisii mecanice	75	–	–	3257	430	4,18	1,33	–	–
	80	3257	430	21716	2867	4,18	1,33	–	–
	90	–	–	–	–	14,24	2,249	25,00	3,467
	140	–	–	–	–	25,00	3,467	42,70	5,707
	250	–	–	–	–	42,70	5,707	–	–

* litera W se referă la uleiurile recomandate iarna (Winter)

Practic, pentru exprimarea numerică a modului de comportare al uleiurilor cu temperatura, se utilizează o serie de mărimi convenționale precum: indicele de viscozitate Dean – Davis (I.V.), coeficientul termic de viscozitate (CTV) și raportul de viscozitate (RV).

Indicele de viscozitate Dean – Davis (I.V.) se stabilește prin compararea uleiului dat cu două uleiuri de referință: un ulei ce prezintă o variație foarte mică a viscozității cu temperatura (I.V. = 100) și alt ulei cu variație foarte mare a viscozității cu temperatura (I.V. = 0). La temperatura de 98,9 °C (210 °F) uleiurile de referință au aceeași viscozitate cu uleiul testat, diferențierea în comportarea lor manifestându-se odată cu scăderea temperaturii.

Cunoscând valorile viscozității cinematice (ν) în cSt la temperatura de $37,8^{\circ}\text{C}$ (100°F), se poate calcula I.V.:

$$\text{I.V.} = \frac{\nu_0 - \nu_{\text{testat}}}{\nu_0 - \nu_{100}} \cdot 100 \quad (\text{XI.13})$$

unde: ν_0 = viscozitatea cinematică a uleiului de referință cu I.V. = 0 la $37,8^{\circ}\text{C}$;

ν_{100} = viscozitatea cinematică a uleiului de referință cu I.V. = 100 la $37,8^{\circ}\text{C}$;

ν_{testat} = viscozitatea cinematică a uleiului testat, la $37,8^{\circ}\text{C}$.

Valorile determinate pentru I.V. pot fi între cele ale uleiurilor de referință (0 – 100), dar pot fi și în afara acestor limite.

Coeficientul termic de viscozitate (CTV) este stabilit prin relația:

$$\text{C.T.V.} = \frac{\nu_0 - \nu_{100}}{\nu_{50}} \cdot 100 \quad (\text{XI.14})$$

unde: ν_0 , ν_{50} , ν_{100} = viscozitățile cinematice în cSt la 0, 50, 100°C .

Atât I.V. cât și C.T.V. se micșorează odată cu creșterea variației viscozității cu temperatura.

Raportul de viscozitate (R.V.) se calculează cu relația:

$$\text{R.V.} = \frac{\nu_{50}}{\nu_{100}} \quad (\text{XI.15})$$

Pentru asigurarea lubrifierii cuplelor de frecare într-un domeniu larg de temperaturi, se folosesc uleiuri multigrade (unice sau universale). Ele satisfac condiția de viscozitate pentru mai multe clase SAE de viscozitate, îmbinând calitățile cerute de pornirea la rece cu cele ale viscozității de regim. Uleiurile multigrade aditivate se caracterizează prin valori ridicate ale I.V. (> 100).

c) Influența presiunii asupra viscozității uleiurilor:

Modificarea viscozității cu presiunea se manifestă astfel: creșterea este mai rapidă cu cât viscozitatea și presiunea sunt mai mari, iar I.V. și temperatura uleiului sunt mai mici; deci uleiurile vîscoase sunt mai sensibile la creșterea presiunii.

Variația presiunii are un efect pronunțat asupra uleiurilor cu conținut mare de hidrocarburi aromatice, un efect mediu asupra celor cu un procent mare de hidrocarburi naftenice și un efect scăzut asupra uleiurilor cu multe hidrocarburi parafinice. Efectul presiunii scade cu creșterea temperaturii.

2.3.2. Caracteristici de ungere. Onctuoziitatea

Onctuoziitatea (*puterea de ungere*) a unui lubrifiant reprezintă capacitatea acestuia de a adera la suprafețele solide (metalice) și de a forma pe acestea o peliculă rezistentă care să împiedice contactul direct dintre piesele în mișcare, în scopul eliminării frecărilor uscate și a asigurării ungerii la limită.

Atât onctuoziitatea cât și viscozitatea uleiurilor influențează hotărâtor uzura la pornire; prima contribuie la menținerea peliculei de ulei pe suprafețe în timpul opririlor, iar a doua asigură accesul rapid al lubrifiantului la locurile de frecare.

Caracteristicile de ungere ale uleiurilor sunt condiționate de proprietățile lor tensioactive și de rezistența la presiuni ridicate. Proprietățile tensioactive ale lubrifiantilor sunt influențate de prezența în ulei a unor substanțe tensioactive cu grupări polare (de ex.: acizi grași, amine primare, esteri, alcooli, săpunuri etc.), proprietăți ce se manifestă în fenomenele de emulsionare, spumare, adsorbție și ungere.

Fenomenul de adsorbție constă în concentrarea substanțelor polare din ulei pe suprafața metalică, ceea ce conferă uleiului capacitatea de a forma o peliculă aderentă și rezistentă. Procesul poate fi de natură fizică (adsorbție fizică) sau chimică (adsorbție chimică sau chimiosorbție).

2.3.3. Caracteristici de puritate, stabilitate și de identificare

În Tabelul XI.13 sunt prezentate unele proprietăți tehnice de puritate, de stabilitate și de identificare ale uleiurilor lubrifiante.

Tabelul XI.13. Caracteristici chimice de puritate, de stabilitate și de identificare ale uleiurilor lubrifiante

Caracteristica	Semnificația	Limite de admisibilitate
Cifra de aciditate	- cantitatea de KOH necesară pentru neutralizarea unui gram de ulei; - datorită aditivității se folosesc exprimările: - cifra de aciditate totală (CAT) ce se referă la neutralizarea tuturor componentilor acizi prezenți în ulei; - cifra de aciditate puternică (CAP) ce se referă doar la neutralizarea acizilor tari din ulei; - aciditatea unui ulei crește în timpul utilizării, datorită oxidării și contaminării cu produse cu caracter acid.	max. 0,15 mg KOH / 1 g ulei
Cifra de cocs	- exprimă depunerea de reziduuri când uleiul este încălzit în absența aerului	< 1,2 %
Cifra de saponificare	- se referă la conținutul de substanțe tensioactive (esteri, acizi grași) din ulei	< 0,1 mg KOH / 1 g ulei
Cifra de iod	- exprimă conținutul de substanțe nesaturate ce determină rezistența la oxidare a uleiului	< 4 g / 100 g ulei
Conținutul de cenușă	- se referă la conținutul de substanțe minerale care determină uzura rapidă a pieselor lubrificate	< 0,02 %
Punctul de congelare	- este cea mai scăzută temperatură la care uleiul încetează de a mai curge sub acțiunea gravitației	< -15 °C (iarna) -5 ÷ 0 °C (vara)
Culoarea	- de la galben cu nuanțe verzui, până la verde închis și cafeniu; - cu cât culoarea este mai deschisă, cu atât uleiul este mai bine rafinat	—
Punctul de inflamabilitate	- indică temperatura la care se aprind vaporii emiși de uleiul încălzit în condiții standard	—
Stabilitatea la oxidare	- se referă la conținutul de hidrocarburi (alcani, cicloalcani etc.) ce prin oxidare formează rășini și asfaltene. Ele determină îngroșarea uleiului, favorizează coroziunea, determină depuneri pe piesele motorului și împiedică frecarea, coboară punctul de inflamabilitate, împiedică schimbul de căldură.	—

2.4. Aditivi pentru uleiurile lubrifiante

Uleiurile minerale proaspăt rafinate nu prezintă toate calitățile impuse de procesul de lubrifiere. De aceea, în masa lor sunt adăugate substanțe specifice numite aditivi (activanți), care asigură uleiului proprietățile necesare în exploatare, cum ar fi: viscozitatea,

onctuoazitatea, detergența (puterea de spumare, emulsionare), proprietățile antiuzură și anticorozive etc.

Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească o substanță pentru a fi utilizată ca aditiv sunt:

- să fie solubilă în uleiul de bază, pentru a preveni separarea de faze;
- să fie insolubilă în apă, pentru a nu se îndepărta din ulei;
- să aibă o tensiune de vapori redusă, pentru a nu se volatiliza la creșterea temperaturii de lucru a uleiului;
- să fie stabilă chimic, la acțiunea agenților fizici și chimici;
- să nu corodeze piesele metalice;
- să nu distrugă materialele de etanșare (cauciuc, piele etc.) etc.

Luând în considerare funcționalitatea și proprietățile fizico - chimice ale aditivilor se poate realiza o împărțire a claselor de aditivi, și anume:

- după proprietățile lor fizice și reologice există aditivi pentru îmbunătățirea indicelui de viscozitate, aditivi pentru coborârea temperaturii de congelare (depresanți);
- după proprietățile lor tribo - chimice există aditivi detergenți - dispersanți, aditivi pentru reducerea frecării și uzurii, aditivi de onctuoazitate și de extremă presiune (antigripanți), aditivi antirugină, aditivi pentru diminuarea spumării (antispumanți);
- după proprietățile lor chimice există aditivi pentru îmbunătățirea rezistenței la oxidare și la coroziune.

a) Aditivi pentru îmbunătățirea indicelui de viscozitate:

Acești aditivi îmbunătățesc caracteristicile de curgere ale uleiurilor (viscozitatea), care, în felul acesta asigură o ungere eficientă pe un interval de temperatură mult mai mare.

Cei mai utilizați aditivi din această categorie sunt unii compuși macromoleculari, cu molecule filiforme, rezultați prin polimerizare: poli-izobutylenele, polimetacrilati, polialchilstirenii etc.

Mecanismul de acțiune al acestor aditivi se explică prin cele două forme în care molecula de polimer poate exista în ulei:

- forma contractată (încolăcită), în cazul temperaturilor scăzute sau a acțiunii solubilizante scăzute a uleiului. În acest caz polimerul se opune creșterii viscozității la temperaturi joase;
- forma derulată (desfășurată) prezentă la temperaturi ridicate sau datorită puterii solubilizante mari a uleiului. În acest caz polimerul împiedică scăderea viscozității uleiului deoarece se opune deplasării rapide a moleculelor acestuia.

b) Aditivi depresanți ai punctului de congelare (anticongelanți):

Un ulei mineral încetează să curgă fie datorită cristalizării hidrocarburilor parafinice cu masă moleculară mare (uleiuri parafinice), fie datorită unei creșterii pronunțate a viscozității odată cu scăderea temperaturii (uleiuri naftenice).

Aditivii depresanți sau anticongelanți sunt substanțe care coboară punctul de congelare al uleiului, din această categorie făcând parte: săruri metalice ale unor acizi grași (săpunuri), esteri organici (unii esteri polimerici: polimetacilați, poliacrilați), compuși clorurați (produse de condensare ale parafinei clorurate cu naftalină sau fenolul), polialcoolii etc.

Modul de acțiune al acestor aditivi este fie că formează complecși cu hidrocarburile parafinice, fie că se adsorb fizic pe suprafața cristalelor de parafină împiedicând dezvoltarea acestora.

c) Aditivi detergent - dispersanți:

Acești aditivi se utilizează în special pentru uleiurile de motor, împiedicând ancrasarea acestora prin depunerea de particule insolubile ce se acumulează în perioada de utilizare a uleiului.

Un aditiv detergent - dispersant are rolul de a menține în suspensie particulele insolubile în ulei și de a neutraliza produsele acide rezultate în urma oxidării hidrocarburilor din ulei.

Din această categorie fac parte: sărurile organice ale metalelor alcalino-pămâtoase, polimerii metacrilici cu azot în moleculă etc.

d) Aditivi de onctuositate (aderență) și aditivi de extremă presiune (antigripați):

Acești aditivi asigură formarea unui film de lubrifiant mai puternic adsorbit, datorită reacției aditivului cu suprafața metalului (chimiosorbție). În acest mod se preîntâmpină ruperea filmului de lubrifiant în cazul creșterii presiunii de contact în unele angrenaje.

Compușii chimici utilizați în acest scop sunt: uleiuri și grăsimi de origine animală sau vegetală; acizi grași și esterii lor; compuși organici complecși ce conțin fosfor, clor, sulf; compuși organo - metalici; săruri de plumb ale acizilor organici; disulfură de molibden, wolfram etc.

e) Aditivi antispumanti:

Sunt compuși care reduc tendința de spumare a uleiului și micșorează stabilitatea spumei.

Aditivul antispumant se concentrează la interfața ulei ÷ aer, reduce tensiunea interfacială, favorizează aglomerarea bulelor de aer și eliminarea lor.

Ca antispumanti se utilizează alcoolii superiori, unii fosfați organici și în special compușii siliconici (polimetilsiloxani).

f) Aditivi antioxidanți și anticorozivi:

În timpul funcționării mașinilor, uleiurile sunt supuse unui proces de oxidare, cu formare de rășini solubile, produși asfaltici insolubili și compuși acizi care determină coroziunea suprafețelor metalice.

Acest proces de oxidare poate fi frânat cu ajutorul antioxidanților: amine aromatice (fenilen - diaminele), fenoli (hidrochinona), compuși organici cu sulf sau cu fosfor.

Inhibarea procesului de coroziune se realizează cu aditivi anticorozivi, precum: acizi grași și esterii lor, acizi naftenici etc.

ANEXA 1
Masele atomice relative ale elementelor

Număr atomic, Z	Element	Simbol	Masă atomică, A	Număr atomic, Z	Element	Simbol	Masă atomică, A
1	Hidrogen	H	1,0079	57	Lantan	La	138,9650
2	Helium	He	4,0026	58	Ceriu	Ce	140,1200
3	Litiu	Li	6,9400	59	Praseodim	Pr	140,9077
4	Beriliu	Be	9,0122	60	Neodim	Nd	144,2000
5	Bor	B	10,8110	61	Prometiu	Pm	147,0000
6	Carbon	C	12,0111	62	Samariu	Sm	150,4000
7	Azot	N	14,0067	63	Europiu	Eu	151,9600
8	Oxigen	O	15,9990	64	Gadolinu	Gd	157,2000
9	Fluor	F	18,9984	65	Terbiu	Tb	158,9254
10	Neon	Ne	20,1700	66	Disprosiu	Dy	162,5000
11	Sodiu	Na	22,9898	67	Holmiu	Ho	164,9304
12	Magneziu	Mg	24,3050	68	Erbium	Er	167,2000
13	Aluminiu	Al	26,9815	69	Tuliu	Tm	168,9342
14	Siliciu	Si	28,0855	70	Yterbiu	Yb	173,0000
15	Fosfor	P	30,9776	71	Lutețiu	Lu	174,9700
16	Sulf	S	32,0600	72	Hafniu	Hf	178,4000
17	Clor	Cl	35,4530	72	Tantal	Ta	180,9470
18	Argon	Ar	39,9400	74	Wolfram	W	183,8000
19	Potasiu	K	39,0983	75	Reniu	Re	186,2000
20	Calciu	Ca	40,0800	76	Osmiu	Os	190,2000
21	Scandiu	Sc	44,9559	77	Iridiu	Ir	192,2000
22	Titan	Ti	47,9000	78	Platină	Pt	195,0000
23	Vanadiu	V	50,9410	79	Aur	Au	196,9650
24	Crom	Cr	51,9960	80	Mercur	Hg	200,5000
25	Mangan	Mn	54,9380	81	Taliu	Tl	204,3000
26	Fier	Fe	55,8400	82	Plumb	Pb	207,2000
27	Cobalt	Co	58,9332	83	Bismut	Bi	208,9804
28	Nichel	Ni	58,7000	84	Poloniu	Po	209,9800
29	Cupru	Cu	63,5400	85	Astatin	At	209,9900
30	Zinc	Zn	65,3800	86	Radon	Rn	222,0200
31	Galiu	Ga	69,7200	87	Franciu	Fr	223,0200
32	Germaniu	Ge	72,5000	88	Radiu	Ra	226,0300
33	Arsen	As	74,9216	89	Actiniu	Ac	227,0300
34	Seleniu	Se	78,9000	90	Toriu	Th	232,0400
35	Brom	Br	79,9040	91	Protactiniu	Pa	231,0400
36	Kripton	Kr	83,8000	92	Uraniu	U	238,0300
37	Rubidiu	Rb	85,4670	93	Neptuniu	Np	237,0500
38	Stronțiu	Sr	87,6200	94	Plutoni	Pu	239,0500
39	Ytriu	Y	88,9059	95	Americiu	Am	241,0600
40	Zirconiu	Zr	91,2200	96	Curiu	Cm	244,0600
41	Niobiu	Nb	92,9064	97	Berkeliu	Bk	249,0800
42	Molibden	Mo	95,9400	98	Californiu	Cf	252,0800
43	Technetiu	Tc	98,9062	99	Einsteinu	Es	252,0800
44	Ruteniu	Ru	101,0000	100	Fermiu	Fm	257,1000
45	Rodiu	Rh	102,9055	101	Mendeleeviu	Md	258
46	Paladiu	Pd	106,4000	102	Nobelium	No	259
47	Argint	Ag	107,8680	103	Lawrenciu	Lr	262
48	Cadmiu	Cd	112,4100	104	Rutherfordiu	Rf	261
49	Indiu	In	114,8200	105	Dubniu	Db	262
50	Staniu	Sn	118,6000	106	Seaborgiu	Sg	263
51	Antimoniu	Sb	121,7000	107	Bohriu	Bh	262
52	Telur	Te	127,6000	108	Hasiu	Hs	265
53	Iod	I	126,9045	109	Meitneriu	Mt	266
54	Xenon	Xe	131,3000	110	?	?	269
55	Cesiu	Cs	132,9054	111	?	?	272
56	Bariu	Ba	137,3300	112	?	?	277

BIBLIOGRAFIE

1. C.D. Nenițescu: *Chimie Generală*; Editura Didactică și Pedagogică, București, 1979.
2. M. Guțul – Văluță, C. Mandravel: *Structura electronică a atomilor*; Editura Albatros, București, 1986.
3. Gh. Marcu, M. Brezeanu, C. Bejan, R. Cătuneanu, A. Bâtcă: *Chimie anorganică*; Editura Didactică și Pedagogică; București, 1982.
4. L. Stoica, I. Constantinescu, R. Alexandru, I. Lupu, H. Nașcu, P. Onu: *Chimie generală și analize tehnice*; Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
5. D. Negoiu: *Tratat de chimie anorganică*; Editura Tehnică, București, 1972.
6. D. Becherescu, V. Cristea, F. Marx, I. Menessy, F. Winter: *Chimia stării solide*; Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
7. Gh. Dumitru, M. Ilieș, R. Ioniță, A. Stoian, R. Kuzman – Anton, Gh. Mihăilă, N. Demian: *Chimie pentru inginerii mecanici*; Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981.
8. I. Rișavi, I. Ionescu: *Chimie și probleme de chimie pentru concursul de admitere în învățământul superior*; Editura Tehnică, București, 1974.
9. S. Ifrim, N. Bîlbă: *Curs de Chimie pentru uzul studenților*; Rotaprint, I.P. Iași, 1984.
10. V. Bednar, H. Bednar: *Chimie fizică generală*; Editura Didactică și Pedagogică, București, 1978.
11. G. Bourceanu: *Fundamentele termodinamicii chimice*; Editura Universității “Al.I. Cuza”, Iași, 1998.
12. S. Petrescu, V. Petrescu: *Principiile termodinamicii. Evoluție, fundamentări, aplicații*; Editura Tehnică, București, 1983.
13. L. Oniciu: *Chimie - Fizică; Electrochimie*; Editura Didactică și Pedagogică, București, 1977.
14. I.G. Murgulescu, O.M. Radovici: *Introducere în Chimia – fizică, Electrochimia*, vol. IV, Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 1986.
15. L. Oniciu, E. Constantinescu: *Electrochimie și coroziune*; Editura Didactică și Pedagogică; București, 1982.

16. L. Oniciu, E.M. Rus: *Surse electrochimice de putere*; Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1987.
17. C.D. Nenițescu: *Chimie organică*, vol. I și II; Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980.
18. C. Brătianu, V. Bendic, Vl. Georgescu: *Strategii și filiere energetice nucleare*; Editura Tehnică, București, 1990.
19. C. Simionescu, C. Vasiliu Oprea: *Tratat de Chimia compușilor macromoleculari*; Editura Didactică și Pedagogică, București, 1973.
20. Șt. Popa, ș.a.: *Uleiuri minerale pentru utilaje și procese industriale*; Editura Tehnică, București, 1978.
21. D. Dranga: *Chimie pentru profilul electric și electromecanic*; Rotaprint, I.P. Iași, 1998.
22. M. Surpățeanu: *Chimia mediului*; Rotaprint, I.P. Iași, 1999.
23. H.F. Holtzclaw, W.R. Robinson: *College Chemistry – with qualitative analysis*; D.C. Heath and Company, Lexington, Massachusetts, Toronto, 1988.