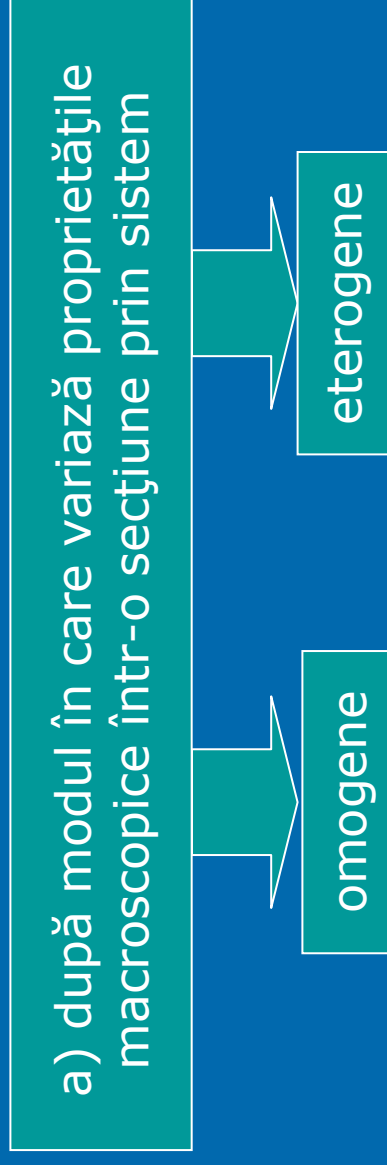
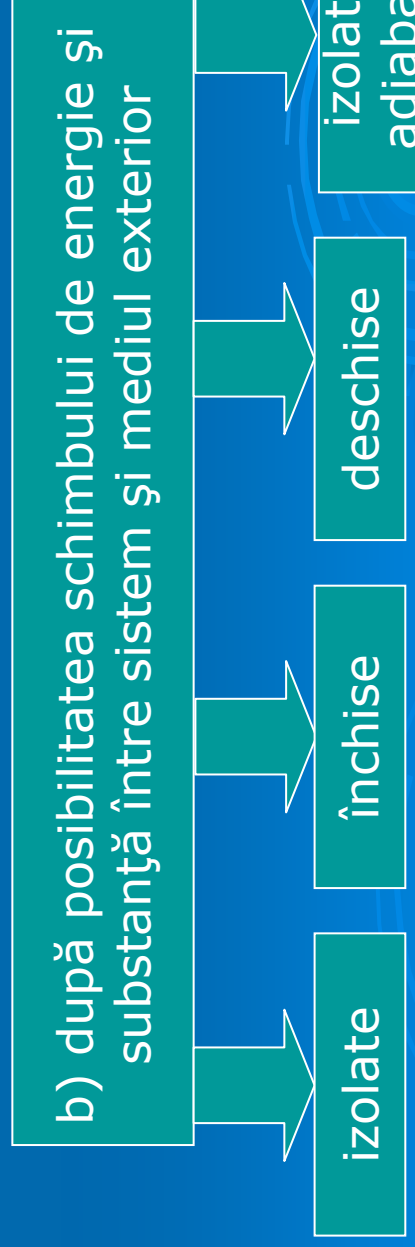


# Capitolul I. Termodinamică chimică. Considerații generale

## I.1. Noțiuni termodinamice de bază



### I.1.1. Sistem termodinamic



## I.1.2. Proces termodinamic

a) după măsura în care se modifică parametrii de stare ai sistemului

infinitesimale

finite

b) după viteza de desfășurare a procesului

**cvasistatice**

dinamice

c) după traseul (drumul) parcurs de la starea inițială la cea finală și procesul invers

**reversibile**

ireversibile

### I.1.3. Mărimi extensive și intensive de stare

mărimi care depind numai de valorile mărimii respective în stările inițială și finală într-un proces finit

Variația unei mărimi de stare nu depinde de traseul procesului.

O serie de proprietăți cum ar fi: presiunea (P), temperatura (T) sau densitatea (p) nu depind de cantitatea de substanță și se numesc **mărimi intensive de stare**.

Alte mărimi cum ar fi masa, volumul, capacitatea calorică depind de cantitatea de substanță din sistem și se numesc **mărimi extensive de stare**.

Exemple:

$$V_s = v = \frac{V}{m}$$

- volumul specific;

$$C_s = c = \frac{C}{m}$$

- căldura specifică.

$$V_m = \frac{V}{n}$$

- volumul molar;

$$C_m = \frac{C}{n}$$

- capacitatea calorică molară.

## I.1.4. Starea sistemului. Ecuații de stare pentru diverse sisteme gazoase

Un ansamblu de parametri de stare care caracterizează un sistem dat se numește **starea sistemului**.

**Variabile de stare** – mărimile care pot lua valori arbitrare

**Funcții de stare** – mărimile care nu pot lua decât valori dependente

Funcțiile de stare și variabilele de stare sunt corelate, întotdeauna, printr-o relație matematică numită **ecuație de stare**.

Exemplu

$$Z = Z(P, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Ecuație de stare

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P, n_i} dP + \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

Ecuație diferențială de stare

Lisa Gabriela © 2019

# I.1.4.1.Ecuajii de stare pentru diverse sisteme gazoase

## I.1.4.1.1. Gaze perfecte

$$V_m = V_m(P, T)$$

Ecuajie de stare

$$dV_m = \left( \frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P dT$$

Ecuajie diferențială de stare

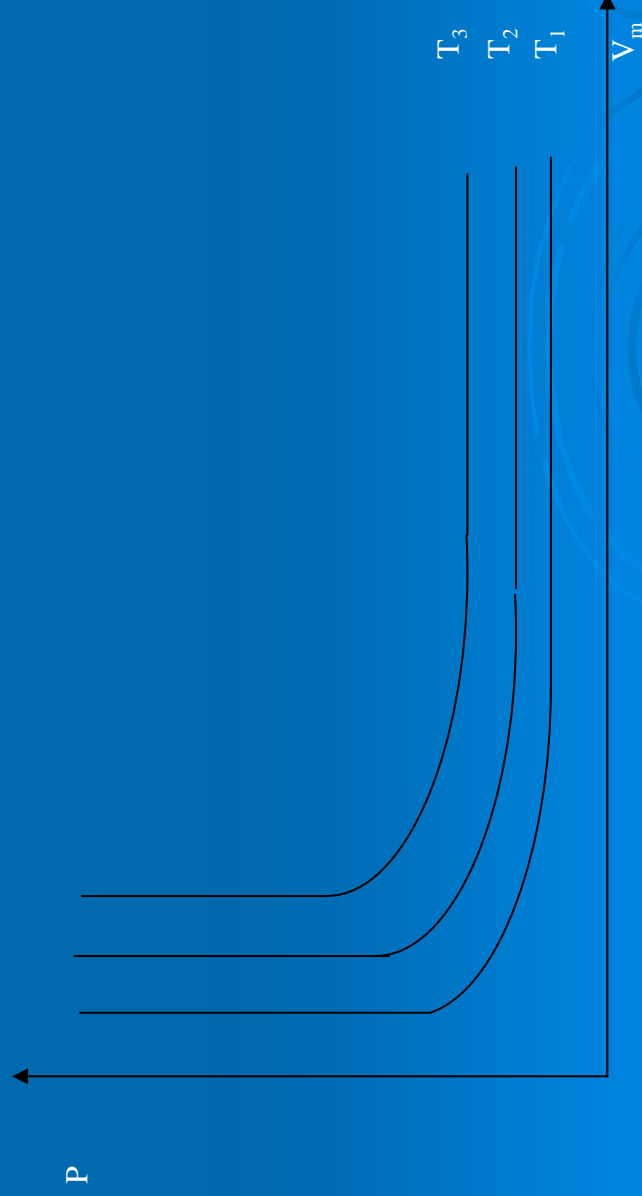
1. **Legea Boyle-Marriottte** – descrie comportarea gazelor în condiții de temperatură constantă. Studiile experimentale au arătat faptul că:

$$(PV_m)_T = \text{const.} = A$$

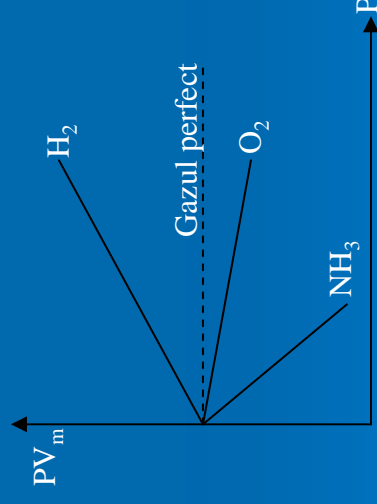
$$(P)_T = \frac{A}{V_m}$$

### Enunțul legii Boyle-Marriottte

*În condiții de temperatură constantă presiunea unei cantități date de gaz este invers proporțională cu volumul ocupat de gaz.*



Variația presiunii cu volumul molar ( $T_3 > T_2 > T_1$ )



Variația  $PV_m = f(P)$

**2. Legea Gay-Lussac** – descrie comportarea gazelor în condiții de presiune constantă. În condiții de presiune constantă variația relativă a volumului unei cantități date de gaz este direct proporțională cu variația temperaturii gazului.

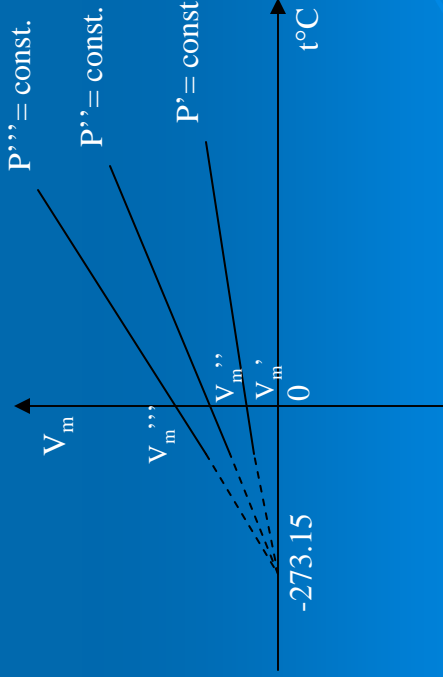
$$\left(\frac{V-V'}{V'}\right)_P = \alpha(t-t')$$

în care  $V$  este volumul gazului la presiunea  $P$  și temperatura  $t$ ; iar  $V'$  reprezintă volumul gazului la presiunea  $P$  și temperatura  $t'$ . Raportul  $\left(\frac{V-V'}{V'}\right)$  reprezintă variația relativă de volum; iar constanta de proporționalitate  $\alpha$  se numește **coeficient de dilatare izobară**.

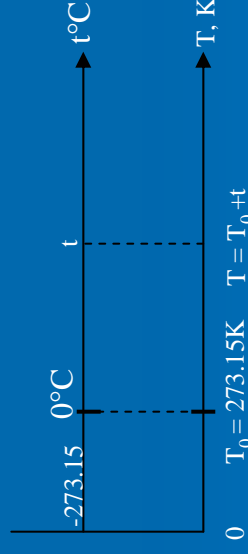
$\alpha = \frac{1}{t-t'} \left(\frac{V-V'}{V'}\right)_P$  Coeficientul de dilatare izobară  $\alpha$  se mai poate defini ca variația relativă a volumului gazului când temperatura variază cu un grad.

## Enunțul legii Gay-Lussac

*Volumul unei cantități date de gaz în condiții de presiune constantă crește direct proporțional cu temperatura.*



Variația volumului molar cu temperatura



**Scara termodinamică de temperatură**

**Legea Gay-Lussac**

$$\left(\frac{V_m}{T}\right)_P = \left(\frac{V_{m0}}{T_0}\right)_P = \text{const.} = B$$

**3. Legea Charles** – descrie comportarea gazelor la volum constant.

**Enunțul legii Charles**

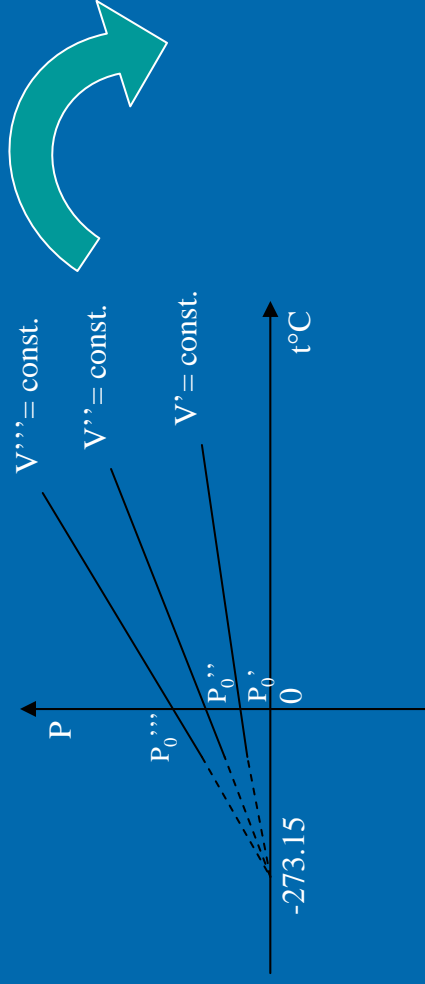
*Presiunea unei cantități date de gaz variază direct proporțional cu temperatura.*

*La volum constant variația relativă a presiunii gazului este direct proporțională cu variația de temperatură.*

$$\left(\frac{P - P'}{P'}\right)_V = \beta \cdot (t - t')$$

$$(P)_V = (P')_V [1 + \beta \cdot (t - t')]$$

în care  $\beta$  este **coeficientul termic al presiunii** sau **coeficient de compresibilitate**.



$$\left(\frac{P}{T}\right)_V = \left(\frac{P_0}{T_0}\right)_V = \text{const.} = C$$

**Legea Charles**

Variația presiunii cu temperatura

Tinând cont de expresiile matematice pentru legile Boyle-Mariotte și Gay-Lussac ecuația diferențială de stare pentru gazul perfect capătă următoarea formă:  
 Împărțim această relație prin  $V_m$  și integrăm nelimitat

$$\int \frac{dV_m}{V_m} = - \int \frac{dP}{P} + \int \frac{dT}{T} \quad \ln V_m = - \ln P + \ln T + C \quad C = \ln R \quad \ln V_m + \ln P = \ln R + \ln T \quad \ln P \cdot V_m = \ln R \cdot T$$

$$PV_m = RT \quad R = \frac{PV_{0,m0}}{T_0} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 22.41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}}{273.15 \text{ K}} = 8.314 \text{ J / mol} \cdot \text{K}$$

**Ecuația de stare a gazului perfect**

$$PV = nRT \quad PM = \rho RT \quad P = cRT \quad PV = NkT$$

c este exprimată în mol/m<sup>3</sup>, N este numărul total de molecule iar k este constanta lui Boltzman

$$k = \frac{R}{N_m} = \frac{8.314}{6.023 \cdot 10^{23}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$$

# Amestecuri de gaze care se comportă ideal

$$PV = \left(\sum n_i\right)RT$$

$$p_i = P \cdot x_i$$

$$P = p_1 + p_2 + \dots + p_k$$

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_k$$

**Presiunea parțială** a unui component este presiunea pe care ar exercita-o componentul respectiv dacă ar ocupa singur volumul amestecului și s-ar găsi la temperatura amestecului de gaz.

Presiunea totală P este suma presiunilor parțiale (**legea Dalton**)

**Volumul parțial** al unui component dintr-un amestec de gaze reprezintă volumul pe care l-ar ocupa componentul respectiv dacă ar fi adus la temperatura și presiunea amestecului de gaze.

- **legea Amagat**

Pe baza legilor Dalton și Amagat, presiunea și volumul sunt mărimi aditive adică se obțin prin sumarea mărimilor corespunzătoare.

Există însă și unele proprietăți care nu se pot obține aditiv (masa molară și densitatea). Pentru acestea se calculează valori medii:

$$\bar{M} = \sum x_i M_i$$

$$\bar{\rho} = \frac{\bar{M} \cdot P}{RT}$$

- masa molară medie

- densitatea medie a amestecului de gaze



# I.1.4.1.Ecuaii de stare pentru diverse sisteme gazoase

## I.1.4.1.2. Gaze reale

$$PV_{id} = RT$$

$$PV = ZRT$$

$$Z = \frac{V_m}{V_{id}} = \frac{PV_m}{RT}$$



Factorul de compresibilitate

$$Z = Z(P, T, a_1, a_2, \dots, a_n)$$

### Ecuaiile de stare a gazelor reale

#### 1. Ecuaiia Van der Waals

$$\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT$$

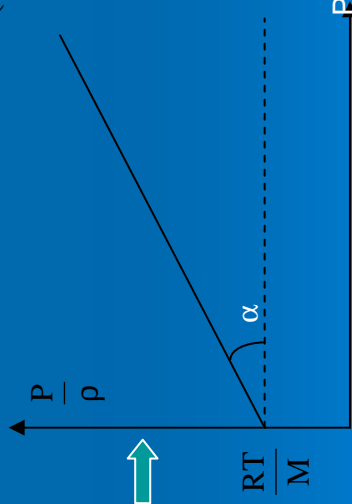
$$a = \frac{27RT_C^2}{64P_C}; b = \frac{RT_C}{8P_C}$$

#### 2. Ecuaiia virială de stare. Ecuaiia Rayleigh și Mic

$$Z = 1 + 2\pi \frac{N_m}{V_m} \int_0^\infty \left( 1 - e^{-\frac{-\phi}{kT}} \right) \cdot a^2 da$$



$$Z = 1 + 2\pi \frac{P}{kT} \cdot \frac{\sigma^3}{3} \left( 1 - \frac{8\epsilon}{3kT} \right)$$



$$\left( \frac{P}{\rho} \right) = \frac{RT}{M} + \frac{BRT}{M} \cdot P$$



#### 3. Ecuaiia de stare redus

$$\left( \pi + \frac{3}{\phi^2} \right) \cdot (3\phi - 1) = 8\tau$$

$$\pi = \frac{P}{P_C}$$

$$\phi = \frac{V_m}{V_{mc}}$$

$$\tau = \frac{T}{T_C}$$

Tabelul 1.1 Constantele critice pentru câteva gaze

| Substanța         | $P_c$ (MPa) | $T_c$ (K) |
|-------------------|-------------|-----------|
| argon             | 4.86        | 150.7     |
| dioxid de carbon  | 7.38        | 304.4     |
| hidrogen          | 1.30        | 33.2      |
| heliu             | 0.229       | 5.19      |
| monoxid de carbon | 35          | 133.1     |
| azot              | 3.40        | 126.2     |
| dioxid de azot    | 20.17       | 431       |
| metan             | 4.60        | 190.6     |
| dioxid de sulf    | 7.89        | 430.6     |
| oxigen            | 5.08        | 154.7     |
| apă               | 22.12       | 647.3     |

## Capitolul II Principiul I al termodinamicii și aplicațiile sale

### II.1.1. Energia internă

#### Componentele cinetice

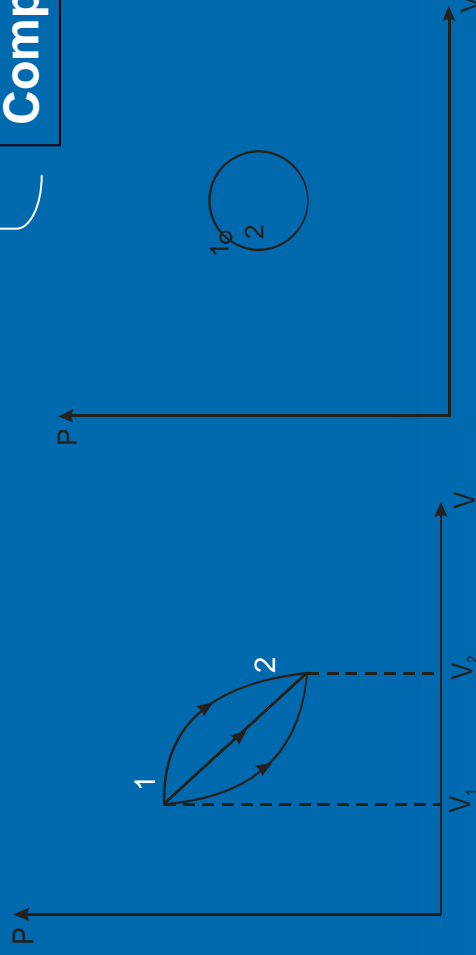
$$U = U(V, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

#### Componentele potențiale

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, n_i} dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, n_i} = 0$$

Pentru gazul perfect



Întrucât energia internă este o mărime de stare, variația acesteia într-un proces oarecare depinde de starea inițială și finală a sistemului și nu de traseul pe care se face trecerea dintr-o stare în alta.  $\Delta U = U_2 - U_1$

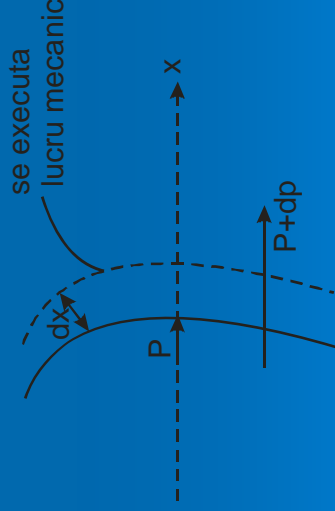
Într-un proces ciclic variația energiei interne este 0.

## II.1.2. Căldura și lucrul mecanic

Căldura și lucrul mecanic sunt două mărimi care depind atât de stările inițiale și finale cât și de traseul pe care are loc procesul termodinamic. Acestea se mai numesc și mărimi de proces.

\*Schimbul de căldură (Q) este o formă particulară de schimb de energie care are loc pe baza modificării agitației termice la scară moleculară și se produce întotdeauna sub acțiunea unei *diferențe de temperatură*.

\*Schimbul de lucru mecanic este principal diferit de cel de căldură deoarece presupune deplasarea ordonată a unei părți din sistem.



$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

Convențional schimbul de căldură se va lua cu semnul + dacă sistemul primește căldură și cu semnul – dacă sistemul cedează căldură.

$Q > 0$  sistemul primește căldură

$Q < 0$  sistemul cedează căldură

- convenția termodinamică privește lucrurile din punct de vedere a sistemului.

$dW > 0$  – dacă asupra sistemului se execută lucru mecanic;

$dW < 0$  – dacă sistemul execută lucru mecanic asupra mediului exterior.

- convenția tehnică care are ca punct de vedere utilizatorul (mediul exterior).

$dW > 0$  – dacă sistemul execută lucru mecanic,

$dW < 0$  – dacă asupra sistemului se execută lucru mecanic.

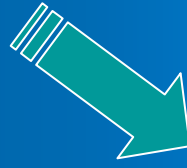
### II.1.3. Entalpia

$$H = U + p \cdot V \quad H = H(p, T, n_1, \dots, n_k) \quad dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{i \neq j}} dn_i$$

Entalpia (H) este o mărime de stare cu valori bine determinate într-o stare dată a sistemului, *variația acesteia la fel ca și în cazul energiei interne nu depinde decât de starea inițială și finală, nu și de traseul procesului.*

#### Enunțul principiului întâi al termodinamicii

*Pentru un sistem termodinamic variația energiei interne a sistemului este egală cu energia schimbată de sistem cu mediul exterior sub formă de căldură și lucru mecanic.*



$$dU = dQ - pdV$$



$$dH = dQ + Vdp$$

## II.1.4. Capacități calorice

**Capacitatea calorică** reprezintă *cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura sistemului cu un grad atunci când un parametru de stare X (p, V) este menținut constant.*

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_X = C_X$$

$$\langle C_X \rangle_{s.t.} = J / K$$

Capacitatea calorică  $C_x$  depinde de:

- natura chimică a sistemului; mărimea sistemului;
- cantitatea de substanță din sistem;
- condițiile în care se comunică căldură sistemului;
- presiune și temperatură.

**Capacitate calorică molară la volum și la presiune constantă**

$$C_{mV} = \frac{C_V}{n} = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V \quad C_{mp} = \frac{C_p}{n} = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \quad J / \text{mol} \cdot K$$

$$C_{sV} = c_V = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V \quad C_{sp} = c_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \quad J / \text{kg} \cdot K$$

$$C_V = n \cdot C_{mV} = m \cdot C_{sV} \quad C_p = n \cdot C_{mp} = m \cdot C_{sp} \quad C_{mV} = \frac{M}{m} \cdot \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V \Rightarrow C_{mV} = M \cdot C_{sV}$$

Relații de legătură între diferitele forme de exprimare a capacităților calorice. 13

### II.1.4.1. Expresia capacității calorice funcție de energia internă respectiv entalpie

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

Dacă se menține constantă volumul  $dV=0$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = dQ \quad \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = C_V \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,ni} dV + C_V dT = dQ - pdV$$

Expresiile matematice pentru principiul I al termodinamicii.

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

Dacă se menține constantă presiunea  $dp=0$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = dQ \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dQ}{dT} \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,ni} dp + C_p dT = dQ + Vdp$$

### II.1.4.2. Relațiile între capacitățile calorice la presiune și volum constant pentru gaze

Împărțim prin  $dV$  și menținem  $P = \text{const.}$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

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

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0$$

$$C_p - C_V = p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

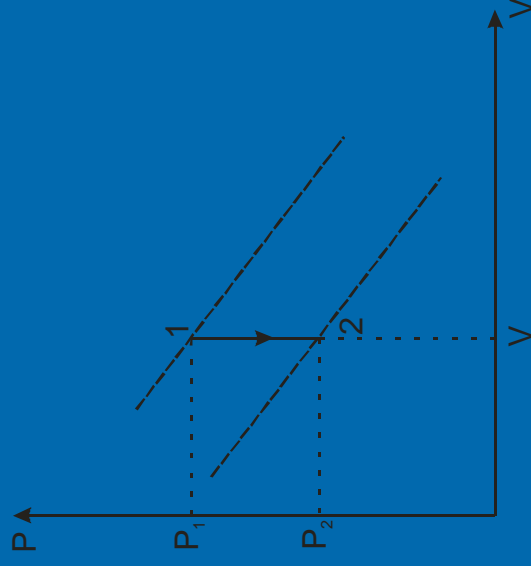
**relația Robert-Mayer**

$$C_p - C_V = nR$$

$$C_{mp} - C_{mV} = R$$

## II.2. Aplicațiile principiului întâi al termodinamicii în studiul transformărilor simple de stare

### II.2. 1. Procese reversibile izocore de transformare de stare



$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + C_V dT = dQ - pdV$$

$$V = \text{const. } dV = 0$$



$$dU_V = C_V dT = dQ_V$$

$$\Delta U_V = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV} dT$$

$$\Delta U_V = \int_{T_1}^{T_2} \sum n_i C_{mVi} dT$$

$$H = U + pV \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dH_V = dU_V + Vdp = C_V dT + Vdp$$

$$dH_V = C_V dT + nRdT = (C_V + nR)dT = C_p dT$$

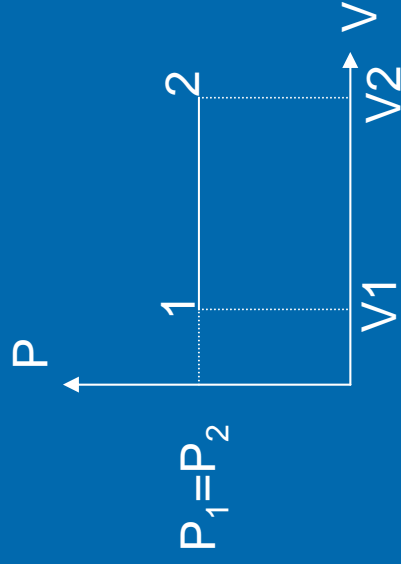


$$\Delta H_V = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$$

$$dW = -pdV \Rightarrow dW_V = 0$$

$$\Delta H_V = \int_{T_1}^{T_2} \sum n_i C_{mp_i} dT$$

## II.2. 2. Procese reversibile izobare de transformare de stare



$$P = \text{const. } dP = 0$$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n} dp + C_p dT = dQ + V dp \Rightarrow dH_p = dQ_p = C_p dT$$

$$\Delta H_p = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$$

$$\Delta H_p = \int_{T_1}^{T_2} \sum n_i C_{mp,i} dT$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + V dp + p dV \Rightarrow dU_p = dH_p - p dV$$

$$dU_p = dH_p - nR dT$$

$$dU_p = C_p dT - nR dT = (C_p - nR) dT \Rightarrow dU_p = C_v dT$$

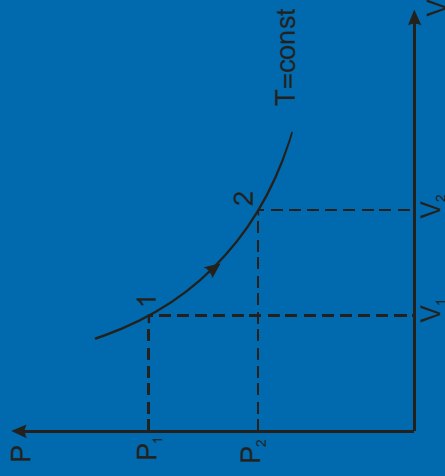
$$\Delta U_p = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$dW_p = -p dV$$

$$W_p = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p(V_2 - V_1)$$



## II.2. 3. Procese reversibile izoterme de transformare de stare



$$T = \text{const. } dT = 0$$

$$\Delta H_T = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = dQ + Vdp$$

$$\Delta U_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = dQ - pdV$$

$$Q_T = \int_{V_1}^{V_2} pdV = - \int_{p_1}^{p_2} Vdp$$

$$\Delta U_T = \Delta H_T = 0 \quad dQ_T = pdV = -Vdp$$

La presiuni mici



$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

$$Q_T = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = - \int_{p_1}^{p_2} nRT \frac{dp}{p}$$

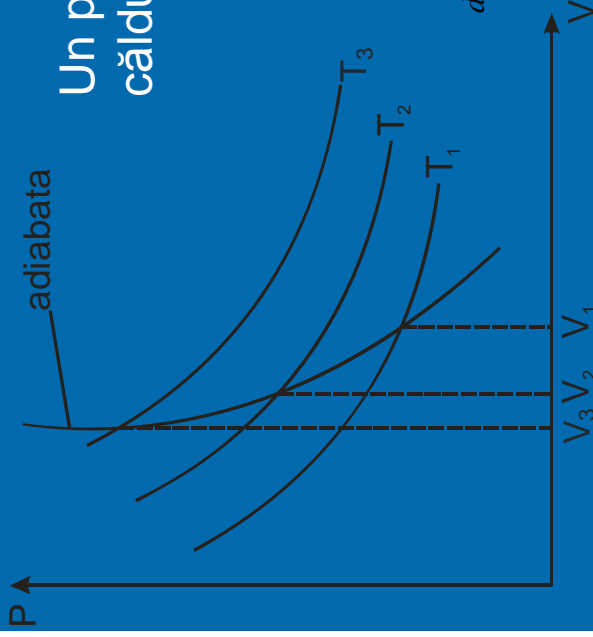
$$Q_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta U_T = 0$$

$$dW_T = -dQ_T$$

$$W_T = -Q_T = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

## II.2. 4. Procese reversibile adiabatice de transformare de stare



Un proces adiabetic este un proces în care sistemul nu schimbă căldură cu mediul exterior:  $dQ=0$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + C_V dT = dQ - pdV$$



$$dU_{ad} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + C_V dT = - \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{ad} = - \frac{\left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]}{C_V}$$

$$C_p - C_V = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{ad} = - \frac{C_p - C_V}{C_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Exponent  
adiabetic

$$\Rightarrow T = \frac{pV}{nR} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{nR} = \frac{T}{V} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{ad} = -(\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{ad} = -(\gamma - 1) \cdot \frac{T}{V} \quad \ln T \cdot V^{\gamma-1} = c \Rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} = const.$$

$$\ln p = -\ln V^\gamma + const \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln p + \ln V^\gamma = const \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p \cdot V^\gamma = const.$$

$$\ln \frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = const. \Rightarrow T^\gamma \cdot p^{1-\gamma} = const.$$

$$\Delta U_{ad} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV} dT$$

$$W_{ad} = \Delta U_{ad} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$\Rightarrow W_{ad} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

## II.3. Aplicații în termochimie

Termochimia se ocupă cu studiul proceselor fizice și chimice din punct de vedere energetic, în ceea ce privește schimbul de căldură între sistem și mediul exterior.

La ruperea legăturilor se absoarbe o cantitate de energie sub formă de căldură, în timp ce la formarea legăturilor se degajă o cantitate de energie sub formă de căldură. Din bilanțul acestor energii rezultă un surplus sau o lipsă de căldură pe care sistemul o cedează mediului exterior sau o primește de la mediul exterior astfel încât reacțiile chimice sunt însoțite de **efecte calorice**.

### II.3.1. Gradul de avansare



Participanții la reacția chimică se transformă în cantități molare proporționale cu coeficienții stoichiometrici (legea de bază a stoechiometriei).

$$\frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \frac{\Delta n_2}{\nu_2} = \dots \dots \text{const} = \xi$$

sau

$$\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \xi$$

gradul de avansare al reacției.

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi \Rightarrow dn_i = \nu_i d\xi$$

$$\int_{n_{oi}}^{n_i} dn_i = \nu_i \cdot \int_0^\xi d\xi \Rightarrow n_i = n_{oi} + \nu_i \cdot \xi$$

Gradul de avansare al reacției este pozitiv dacă sensul de desfășurare a reacției este de la stânga la dreapta.

Lisa Gabriela ©

## II.3.2. Incrementul de reacție a unei mărimi extensive de stare

Variația unei mărimi extensive de stare într-o reacție chimică se notează cu  $\Delta_R Z$

$$Z = Z(p, T, \xi) \quad dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{p, T} d\xi$$

Incrementul de reacție a unei mărimi extensive Z reprezintă variația mărimii Z când gradul de avansare a reacției crește cu unitatea.

$$\Delta_R Z = \left( \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{p, T}$$

Incrementul de reacție a unei mărimi extensive de stare reprezintă variația mărimii respective când în sistem se transformă un număr de moli egal cu coeficienții stoichiometrici

$$\Delta_R Z = \nu_i \cdot \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T}$$

$$Z = Z(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad dZ_{p, T} = \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T} dn_i \quad dZ_{p, T} = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot Z_{mi} d\xi \Rightarrow \left( \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot Z_{mi} = \Delta_R Z$$

## II.3.3. Efectul caloric al reacției chimice

Prin definiție efectul caloric al unei reacții chimice este cantitatea de căldură schimbată între sistem și mediul exterior atunci când se transformă un număr de moli egal cu coeficienții stoichiometrici, pentru a se menține constantă presiunea și temperatura respectiv volumul și temperatura.

$$\text{efectul\_caloric}(P, T) = \Delta_R H = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \left( \frac{dQ}{d\xi} \right)_{p, T} = \Delta_R H = \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot H_{mi}$$

Luând ca stare de referință elementele chimice în forma cea mai stabilă  $H_{mi}$  pot fi înlocuite cu entalpiile de formare  $H_{fi}$  care nu modifică nici forma, nici valoarea incrementului de entalpie din relația:

$$\Delta_R H = \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot H_{fi}$$

Entalpia de formare reprezintă variația entalpiei în reacția de formare a unui mol din compusul respectiv din elementele componente considerate în starea cea mai stabilă.

$$\Delta_R H^0 = \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot H_{fi}^0$$

$$\text{efect\_caloric} = \Delta_R U = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V,T} = \left( \frac{dQ}{d\xi} \right)_{V,T} = \vartheta_i \cdot \left( \frac{dn_i}{dn_i} \right)_{V,T} = \Delta_R H - RT \left( \sum \vartheta_i \right)_{V,T} = \xi \cdot \left[ \Delta_R H - RT \left( \sum \vartheta_i \right)_{\text{gaze}} \right]$$

## II.4. Legile termochimiei

### II. 4.1. Legea Lavoisier

Enunț: *Pentru două procese inverse efectele calorice de reacție sunt egale și de semn contrar.*



$$\Delta_R H^0(25^0 C) = -10,34 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta_R H^0(25^0 C) = 10,34 \text{ kJ / mol}$$

### II. 4.2 Legea Hess

A fost enunțată de Hess în anul 1840 și ea spune că dacă o reacție chimică poate fi realizată direct sau în mai multe etape, efectul caloric de reacție pentru procesul direct este egal cu suma efectelor calorice ale etapelor intermediare.

Exemplu: Reacția de oxidare a carbonului până la  $CO_2$ .



Dacă se utilizează un exces de oxigen însă, se va obține direct  $CO_2(g)$ :



Reacția (A) de formare a metanului o obținem din cele 3 reacții dacă înmulțim reacția b cu 2 și reacția c cu -1 și le adunăm.

$$H^0_f(CH_4(g)) = \Delta_R H^0(A) = \Delta_R H^0_a + 2\Delta_R H^0_b - \Delta_R H^0_c =$$

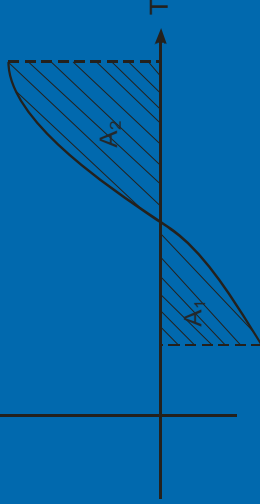
$$= -393,51 + 2(-241,8) - (-802,26) = -74,85 \text{ kJ / mol}$$

## II. 4.3 Legea lui Kirchoff

$$\Delta_R H^0 = \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot H_{mi}^0 \quad \frac{d\Delta_R H^0}{dT} = \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot \left( \frac{dH_{mi}^0}{dT} \right)_p \quad C_{mp}^0 = \left( \frac{dH_{mi}^0}{dT} \right)_p$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot H_{fi,298}^0 \quad \Delta_R H_T^0 = \Delta_R H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot C_{mpi}^0 dT$$

$$\Delta_R C_{mp}^0 = \int_{298}^T \Delta_R C_{mp}^0 dT = A_1 - A_2$$



Evaluarea analitică a integralei se poate realiza dacă se cunoaște variația capacității calorice molare la presiune constantă cu temperatura.

$$\frac{C_{mp}^0}{R} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4$$

Valorile coeficienților  $a_0, a_1, \dots, a_4$

| Substanța           | $a_0$  | $a_1/10^{-3}K$ | $a_2/10^{-5}K^2$ | $a_3/10^{-8}K^3$ | $a_4/10^{-1}K^4$ |
|---------------------|--------|----------------|------------------|------------------|------------------|
| H <sub>2</sub> (g)  | 2.8833 | 3.6807         | -0.7720          | 0.6915           | -0.2125          |
| O <sub>2</sub> (g)  | 3.6297 | -1.7943        | 0.6579           | -0.6007          | 0.17861          |
| N <sub>2</sub> (g)  | 3.5385 | -0.2611        | 0.0074           | 0.1574           | -0.09887         |
| Cl <sub>2</sub> (g) | 3.0560 | 5.3708         | -0.8098          | 0.5693           | -0.15256         |
| Br <sub>2</sub> (g) | 3.2118 | 7.1600         | -1.5277          | 1.4446           | -0.49867         |
| H <sub>2</sub> O(g) | 4.395  | -4.186         | 1.405            | -1.564           | 0.632            |
| CO <sub>2</sub> (g) | 3.259  | 1.356          | 1.502            | -2.374           | 1.056            |
| CO(g)               | 3.912  | -3.913         | 1.182            | -1.302           | 0.515            |

Evaluarea grafică a integralei

Cantitatea de căldură degajată sau absorbită într-o reacție chimică se poate calcula din relația de definiție a efectului caloric.

$$\Delta_R H^0 = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \left( \frac{dQ}{d\xi} \right)_{p,T}$$

## Capitolul III. Principiul al-II-lea al termodinamicii

➤ Principiul al II-lea al termodinamicii se ocupă cu studiul imposibilității transformării integrale a căldurii în lucru mecanic

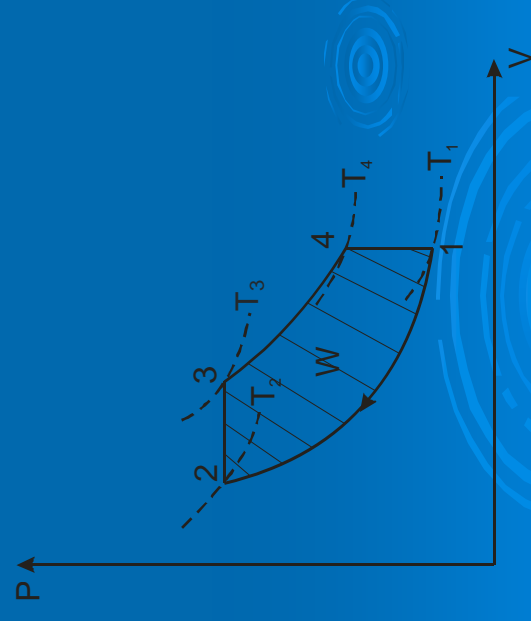
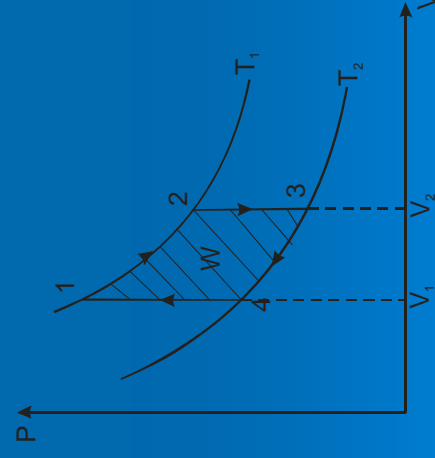
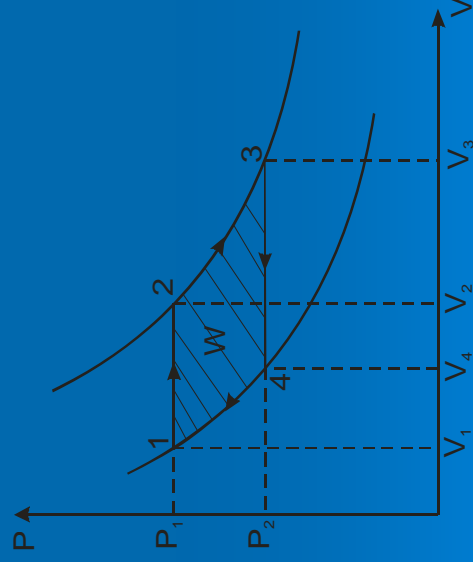
--Robert Clausius (1850): Căldura nu poate trece de la sine (spontan) de la un corp mai rece la un corp mai cald.

--William Thomson Kelvin (1852): Nu se poate construi o mașină cu funcționare ciclică care să absoarbă căldura de la o sursă și să o transforme în lucru mecanic.

--Max Planck (1926): Producerea căldurii prin frecare este ireversibilă.

**Enunț general:** Orice transformare spontană este o transformare ireversibilă.

### III.1. Cicluri termice



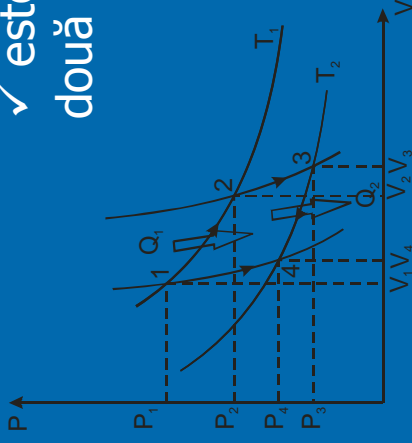
$$W = \sum Q_i - \sum |Q_j|$$

Lucrul mecanic efectuat într-un ciclu termic este egal cu diferența dintre căldura primită de la sursele calde și căldura cedată

Lisa Gabriela © sursele reci.

### III.1.1.1 Ciclul Carnot

- ✓ este alcătuit din două transformări izoterme (1→2, respectiv 3→4) și două transformări adiabatice(2→3, respectiv 4→1).



$$W = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$$

### III.1.1.2 Randamentul Ciclului Carnot

- ✓  $\eta = \frac{W}{\sum Q_i}$  este definit ca fiind fracțiunea din căldura primită de la sursele calde care se transformă în lucru mecanic

$$\eta_C = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1$$

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

$$|Q_2| = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta_C = 1 - \frac{nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

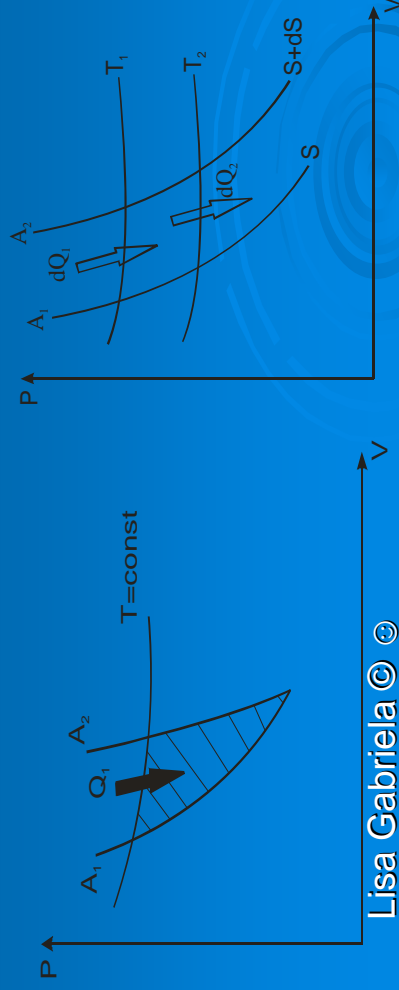
### III.2. Entropia

Deoarece adiabatele sunt paralele înseamnă că în lungul adiabatei este o mărime care rămâne constantă și aceasta se numește entropie și se notează cu S.

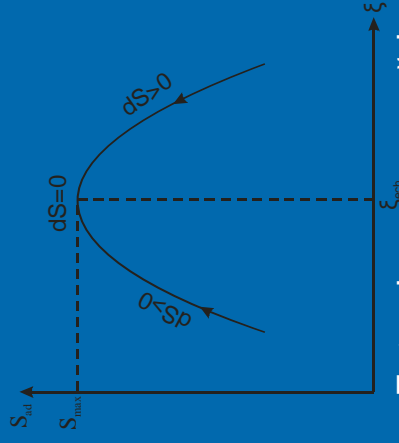
$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

semnul > se referă la procesele ireversibile spontane

semnul = se referă la procesele reversibile adică starea de echilibru.







✓ Se poate afirma că în sistemele izolate adiabatic procesele decurg spontan în sensul care conduce la creșterea entropiei și se atinge starea de echilibru atunci când entropia are valoare maximă.

### III. 3. Variația entropiei în procesele reversibile

Entropia este o mărime extensivă de stare, și funcție de natura sistemului depinde de cantitățile de substanță și de parametrii de stare ai acestuia:  $p, V, T$ . Pentru un sistem monocomponent în care se găesc  $n$  moli substanță, entropia va fi deci o funcție de  $p, V, T$  și  $n$ .

Dacă  $n = \text{constant}$ , atunci avem următoarele derivate parțiale ale entropiei:  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$  care pot servi pentru evaluarea variațiilor de entropie în procesele reversibile simple.

#### III. 3.1. Variația entropiei în procesele izocore

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad dS_V = \frac{C_V}{T} dT \Rightarrow \Delta S_V = \int_{S_1}^{S_2} dS_V = (S_2 - S_1)_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad \Delta S_V = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{mp}}{T} dT - nR \ln \frac{T_2}{T_1}$$

#### III. 3.2. Variația entropiei în procesele reversibile izobare

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \iff n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{mp}}{T} dT \iff \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sum n_i C_{mp,i}}{T} dT$$

#### III. 3.3. Variația entropiei în procesele izoterme

a) Dacă alegem ca variabilă independentă volumul din principiul I și relația de definiție a entropiei dată de principiul II rezultă:

$$dU = dQ - pdV$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = TdS$$

$$\Rightarrow dU = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\Delta S_T = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S_T = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

b) Dacă alegem ca variabilă independentă presiunea din principiul I și principiul II obținem:

$$dH = dQ + Vdp$$

$$dQ = Tds$$

$$dH = Tds + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + T \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = T \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS_T = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \Rightarrow \Delta S_T = (S_2 - S_1)_T = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$V = \frac{nR}{p} T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\Delta S_T = -nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

### III. 3.4. Variația entropiei în procesele cu două variabile independente: (p și T) sau (V și T)

a) Dacă se consideră drept variabile independente presiunea și temperatura, diferențiala totală se poate scrie:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$$

$$dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp + \frac{C_p}{T} dT$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_{mp} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

b) Dacă alegem ca variabile independente volumul și temperatura, diferențiala totală a entropiei este:

$$dS = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + \frac{C_V}{T} dT$$

$$p = \frac{nR}{V} T \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{mv} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

### III. 3.5. Variația entropiei în procesele izobar-izoterme

În aceste cazuri, din principiul I al termodinamicii  $\Rightarrow dH_{p,T} = dQ_{p,T}$

iar din principiul II:  $dQ_{p,T} = T \cdot dS_{p,T}$

$$dS_{p,T} = \frac{dQ_{p,T}}{T} = \frac{dH_{p,T}}{T}$$

$$\Delta S_{p,T} = \frac{Q_{p,T}}{T} = \frac{\Delta H_{p,T}}{T}$$

### III. 3.6. Variația entropiei în reacțiile chimice

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{p,T} d\xi$$

$$dS = -nR \cdot d \ln p + C_p d \ln T + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{p,T} d\xi$$

$$\Delta_R S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{p,T}$$

$$S = S(p, T, n_1, \dots, n_k)$$

$$dS_{p,T} = \sum_{i=1}^k S_{mi} dn_i$$

$$dS_{p,T} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right) dn_i$$

$$\Rightarrow \Delta_R S_{p,T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_{i=1}^k \nu_i S_{mi}$$

$$\Delta_R S_T^0 = \sum \nu_i S_{mi}^0$$

## Capitolul IV. Principiul al-III-lea al termodinamicii

Pentru calcularea variației de entropie în procesele de transformare de stare sau în cele de transformare de fază nu este necesară cunoașterea valorilor absolute ale acesteia. În schimb pentru calcularea variației entropiei în reacțiile chimice conform ecuațiilor:  $\Delta_R S_{p,T} = \sum_i \nu_i S_{mi}$

Principiul al III-lea al termodinamicii are ca obiectiv aflarea entropiei absolute într-o stare dată. Acesta a fost enunțat de Planck și spune că *la „0” absolut, S entropia unui cristal perfect este egală cu 0.*

Boltzmann a arătat că entropia poate fi legată de probabilitatea termodinamică de realizare a unei anumite stări  $\Omega$ , prin relația:  $S = k \ln \Omega$  în care  $k$  este constanta lui Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$ ), iar  $\Omega$  - probabilitatea totală de realizare a unei anumite stări cuantice.

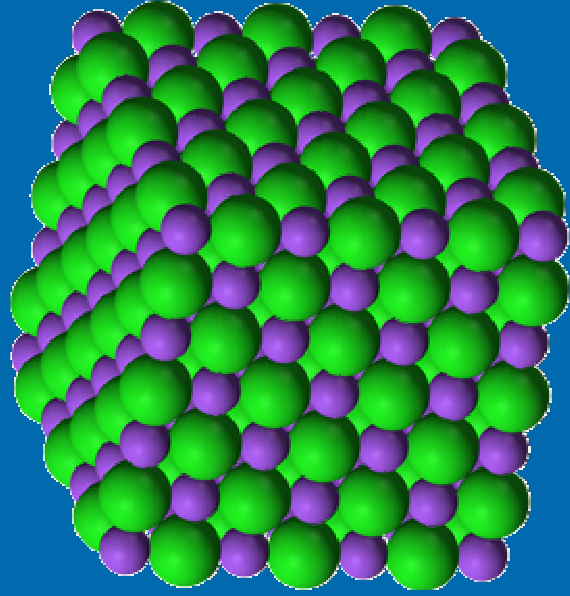
$$\Omega = \Omega_{\text{termic}} \cdot \Omega_{\text{config}}$$

$\Omega_{\text{termic}}$  - reprezintă probabilitatea de distribuție a moleculelor pe diverse nivele energetice

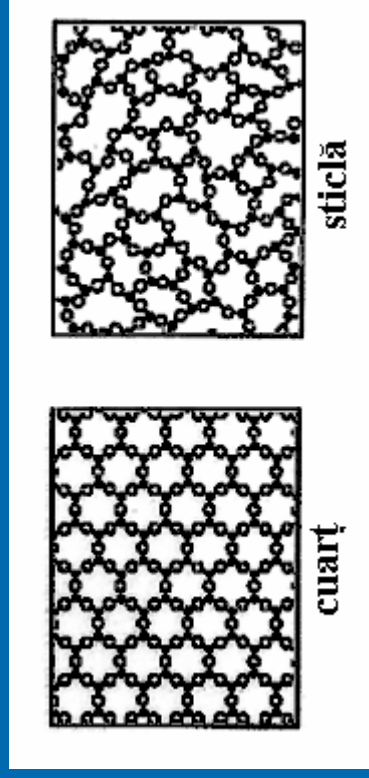
$\Omega_{\text{config}}$  - reprezintă probabilitatea de distribuție a moleculelor în spațiu

→ La zero grade absolut, orice mișcare termică încetează și toate moleculele se găsesc în starea fundamentală de energie. Din punct de vedere energetic există un singur mod de distribuție pe nivele energetice și

→ Dacă se consideră că moleculele, atomii sau ionii sunt aranjați într-un cristal perfect (un cristal fără defecte de rețea), atunci și în privința distribuției spațiale există tot o singură posibilitate de aranjare.



$$\Omega_{\text{config}} = 1$$



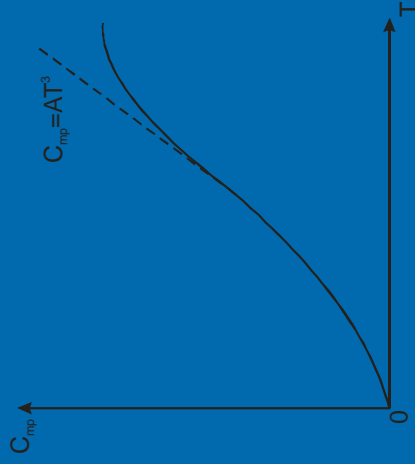
<https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal>

$$S_0 = S(0\text{K, cristal perfect}) = 0$$

$$S_0 = 0$$

$$S = S_0 + n \int_0^T \frac{C_{mp}}{T} dT$$

$$S_m = \int_0^T C_{mp} \frac{dT}{T}$$



$C_{mp}(\text{cristal}) = AT^3$  relația Debye

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_{mp}}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} AT^2 = 0 \Rightarrow$$

$$S_m = \int_0^T C_{mp} \frac{dT}{T}$$

este finită, fiind astfel posibilă evaluarea sa.

Integrala din relația

Variația capacității calorice molare la presiune constantă

Dacă la temperatura la care se dorește evaluarea entropiei, substanța se găsește într-o altă stare decât starea solidă, va trebui să se țină seama și de variația de entropie care are loc în timpul transformărilor de fază (topire, evaporare).

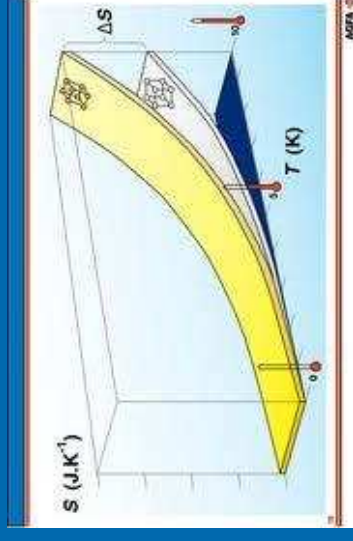
$$\Delta S_{top} = \frac{\Delta H_{top}}{T_{top}}$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$$

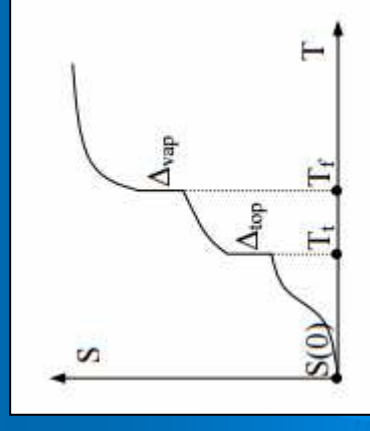
Considerând starea standard,  $p^0 = 1 \text{ atm}$ , entropia molară absolută a unui gaz la temperatura  $T$  se va calcula cu relația:

$$S_m^0 = \int_{0K}^{T_f} C_{mp}^0(s) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{top}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_i} C_{mp}^0(l) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_i} + \int_{T_i}^T C_{mp}^0(g) \frac{dT}{T}$$

$C_{mp}^0(s)$ ,  $C_{mp}^0(l)$  și  $C_{mp}^0(g)$  sunt capacitățile calorice molare standard pentru substanța pură. În fază solidă, lichidă și gazoasă și sunt funcție de temperatură



old.iupac.org



## Capitolul V. Potențiale termodinamice

❖ Utilizarea entropiei drept criteriu pentru aprecierea sensului spontan al proceselor și a atingerii stării de echilibru impune luarea în considerație numai a sistemelor izolate adiabatic, căci numai în aceste condiții entropia crește în procesele ireversibile și atinge valoarea maximă la echilibru.

❖ Pentru descrierea comportării sistemelor care se desfășoară fie în condiții de presiune și temperatură constantă, fie în condiții de volum și temperatură constantă se introduc două noi funcții de stare denumite **potențiale termodinamice**

### V.1. Definirea potențialelor termodinamice

a) Potențialul termodinamic izobar-izoterm notat cu  $G$  și definit prin următoarea relație:

$$G = H - T \cdot S$$

$$\langle G \rangle_{s,T} = J$$

Se numește entalpie liberă sau energie liberă Gibbs.

$$G = f(p, T, n_1, \dots, n_k) \quad dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT$$

Din principiul I  $dH = dQ + Vdp$

Din principiul II  $dS \geq \frac{dQ}{T} \Rightarrow T \cdot dS \geq dQ \Rightarrow T \cdot dS - dQ \geq 0$

$$dQ - T \cdot dS \leq 0$$

$$dG = (dQ - TdS) - SdT + Vdp$$

Dacă  $p = \text{const.}$  și  $T = \text{const.}$

$$\Rightarrow dp = 0$$

$$\Rightarrow dT = 0$$



$$dG_{p,T} = dQ - T \cdot dS$$

$$dG_{p,T} \leq 0$$

Sensul spontan al unei reacții chimice este pentru  $dG < 0$

Entalpia liberă  $G$  scade până când se atinge starea de echilibru

$$(dG_{p,T})_{ech} = 0$$

b) Potențialul termodinamic izocor-izoterm notat cu  $F$  și definit prin următoarea relație:

$$F = U - T \cdot S$$

$$\langle F \rangle_{s.t.} = J$$

Se numește energie liberă sau energie liberă Helmholtz.

$$F = f(V, T, n_1, \dots, n_k) \quad dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT$$

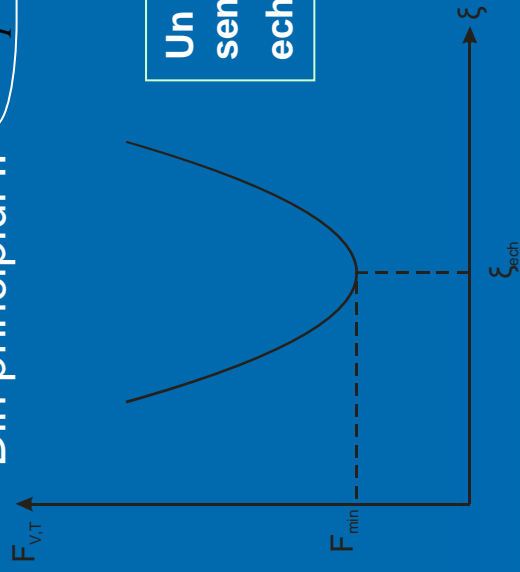
$$dF = (dQ - TdS) - SdT - pdV \Rightarrow dT = 0$$

Din principiul I  $dU = dQ - pdV$

Din principiul II  $dS \geq \frac{dQ}{T} \Rightarrow TdS \geq dQ \Rightarrow dQ - TdS \leq 0$

La  $V$  și  $T$  const.  $\Rightarrow dV = 0$

$$\Rightarrow dF_{V,T} \leq 0$$



Un proces care se desfășoară la  $V, T = \text{const.}$  evoluează spontan în sensul scăderii energiei libere a sistemului și atinge starea de echilibru când energia liberă atinge valoarea minimă.

## V.2. Dependența potențialelor termodinamice de parametrii de stare. Relațiile Gibbs-Helmholtz

$$G = H - T \cdot S$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dQ + Vdp$$

$$dG = (dQ - TdS) - SdT + Vdp$$

Din principiul al II-lea al termodinamicii pentru procesele reversibile:  $(dS)_{rev} = \frac{dQ}{T}$

$$(dG)_{rev} = -SdT + Vdp$$

Dacă menținem  $T = \text{const.}$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$(dQ - TdS)_{rev} = 0$$

Aceasta este prima relație Gibbs-Helmholtz, care exprimă variația entalpiei libere cu presiunea la temperatură constantă

$$(dG)_{rev} = -SdT + Vdp \quad \text{Dacă menținem } P=\text{const.} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Aceasta este a doua relație Gibbs-Helmholtz, care exprimă variația entalpiei libere cu temperatura la presiune constantă.

$$H = G + T \cdot S \quad H = G - T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad H = U + p \cdot V \Rightarrow U = H - p \cdot V \quad U = G - T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$-\frac{H}{T^2} = \left[ T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - G \right] / T^2 \quad \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_p = \frac{T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - G}{T^2} \quad \Rightarrow -\frac{H}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)$$

$$dF = dU - TdS - SdT \quad dU = dQ - pdV \quad dF = (dQ - TdS) - SdT - pdV$$

Din principiul al II-lea al termodinamicii pentru procesele reversibile:  $(dS)_{rev} = \frac{dQ}{T}$   $(dQ - TdS)_{rev} = 0$

Dacă menținem  $T=\text{const.}$   $\Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$

Dacă menținem  $V=\text{const.}$   $\Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$

$$U = F + T \cdot S \quad \Rightarrow U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad H = U + pV = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$\frac{U}{-T^2} = \frac{T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - F}{T^2} \quad \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) = -\frac{U}{T^2}$$

•Potențialele termodinamice au mare importanță în studiul proceselor termodinamice, în general și al reacțiilor chimice în special.

•Potențialele termodinamice sunt funcții de bază pentru obținerea celorlalte funcții termodinamice care caracterizează sistemul.





### V.3. Potențialul chimic

Potențialul chimic se definește pentru fiecare component al sistemului în parte, și reprezintă derivata oricărei funcții termodinamice care poate juca rol de potențial termodinamic în raport cu numărul de moli din componentul respectiv, menținându-se constanți acei parametri pentru care funcția respectivă joacă rol de potențial termodinamic și proporțiile dintre componentei.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \quad \mu_i = \mu_i(p, T, x_1, x_2, \dots, x_k) \quad x_i \text{-sunt fracțiile molare, iar } \sum_{i=1}^k x_i = 1$$

$$d\mu_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, x_i} dp + \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, x_i} dT + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{p, T, x_{j \neq i}} dx_i \quad dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad dG_{p,T} = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V \quad \left[ \frac{\partial \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T}{\partial n_i} \right]_{p, T, n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = V_{mi}$$



$$d\mu_i = V_{mi} dp - S_{mi} dT + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{p, T, x_{j \neq i}} dx_i$$

Pentru un sistem monocomponent

$$d\mu = V_m \cdot dp - S_m \cdot dT$$

$$d\mu_T = V_m \cdot dp$$

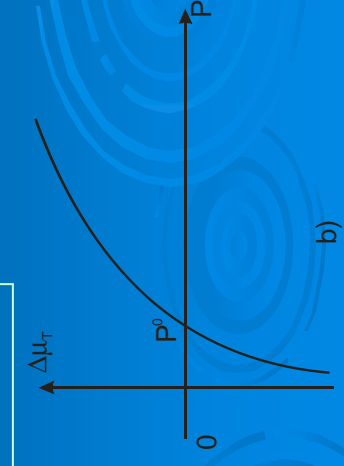
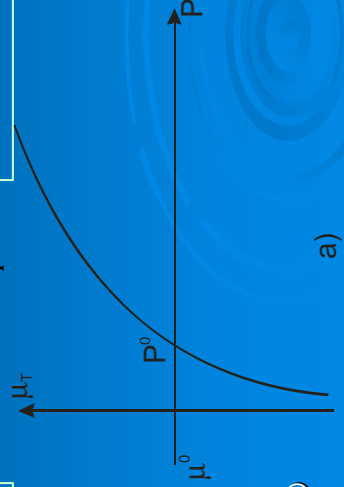
Dacă se menține constantă temperatura T=const., dT=0

$$\Delta\mu_T = \mu - \mu^0 = \int_{p^0}^p V_m \cdot dp$$

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

$$\Delta\mu_T = \mu_T - \mu_T^0 = R \cdot T \cdot \int_{p^0}^p \frac{dp}{p} = R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p^0}$$

$$\mu_T = \mu_T^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p^0}$$



Pentru un sistem multicomponent  $d\mu_{i,T} = V_{mi} \cdot dp$

$$V_{mi} = \frac{R \cdot T}{P_i} \Rightarrow \Delta\mu_{i,T} = \mu_{T,i} - \mu_T^0 = R \cdot T \cdot \int_{p^0}^{P_i} \frac{dp}{P_i}$$

$$P_i = P \cdot x_i$$

$$\Rightarrow \Delta\mu_{i,T} = \mu_{T,i} - \mu_T^0 = R \cdot T \cdot \ln \frac{P_i}{P^0}$$

$$\Delta\mu_{i,T} = \mu_{i,T} - \mu_T^0 = R \cdot T \cdot \ln \frac{P \cdot x_i}{P^0}$$

$$\mu_{i,T} = \left( \mu_T^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P^0} \right) + R \cdot T \cdot \ln x_i$$

$$\mu_{i,T} = \mu_{0,i}(P,T) + R \cdot T \cdot \ln x_i$$

## V. 4. Fugacitate

Pentru a găsi și în cazul gazelor reale o formă simplă de exprimare a potențialului chimic, se introduce o nouă mărime, numită **fugacitate**, notată cu **f**.

$$\mu_T = \mu_{(T)}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{f}{f^0} \right)$$

$$f^0 = P^0$$

Starea standard pentru gazele reale implică ( $P^0=1\text{atm}$ ), compoziție  $x_i=1$ - stare de component pur și proprietăți de gaz perfect, astfel încât putem considera:

$$\mu_T = \mu_{(T)}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{f}{P^0} \right)$$

Fugacitatea, ca și potențialul chimic de altfel, depinde de presiune și temperatură, și este o mărime care se poate determina experimental sau calcula. Introducerea fugacității în expresia potențialului chimic a unui gaz real oferă posibilitatea determinării potențialului chimic relativ, sau a variației potențialului chimic într-un proces izoterm.

$$\mu_T^i = \mu^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{f^i}{P^0} \quad \mu_T^{ii} = \mu^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{f^{ii}}{P^0}$$

$$\Rightarrow \Delta\mu_T = \mu_T^{ii} - \mu_T^i = R \cdot T \cdot \ln \frac{f^{ii}}{f^i}$$

## V. 5. Potențialul chimic al unui lichid sau solid pur. Activitatea

Pentru calcularea variației potențialului chimic la solide și lichide se introduce o nouă mărime - **activitatea**, notată cu **a** și definită conform relației:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p_{ext}} \right)_T = R \cdot T \cdot \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial p_{ext}} \right)_T$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = V_{mi}$$

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial p_{ext}} \right)_T = \frac{V_{mi}}{R \cdot T}$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \ln a}{\partial p_{ext}} \right)_T = \frac{V_{mo}}{R \cdot T}$$

$$d \ln a = \frac{V_{mo}}{R \cdot T} dp \Rightarrow \int_1^a d \ln a = \frac{V_{mo}}{R \cdot T} \int_{P^0}^P dp \Rightarrow \ln a = \frac{V_{mo}}{R \cdot T} \cdot (P - P^0)$$

$$\ln a = \frac{P^0 \cdot V_{mo}}{R \cdot T} \cdot \left( \frac{P}{P^0} - 1 \right)$$

## Capitolul VI. Echilibre de fază

### VI.1.1. Condiția generală de echilibru între faze

Considerăm sistemul format din  $k$  componente și  $\varphi$  (faze).

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\varphi)}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(\varphi)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)} \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\varphi)} \\ \dots \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(\varphi)} \end{array} \right.$$

$(\varphi-1)$  condiții

$(\varphi-1)$  condiții

### VI.1.2. Legea fazelor

Varianța sistemului reprezintă numărul de parametri care pot fi modificați independent fără ca să se modifice numărul de faze și felul fazelor.

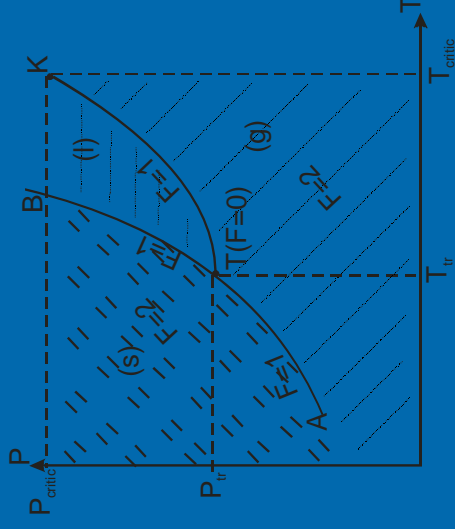
$$F = k - \varphi + 2$$

### VI.1.3. Echilibre de fază în sisteme monocomponente

$$\left( \begin{array}{l} \varphi = 1 \\ F = 2 \end{array} \right)$$

- a) Când componentul respectiv se găsește într-o singură fază (solidă, lichidă sau gazoasă) echilibrul sistemului este **bivariant** și  $F=1$ , echilibrul se numește **univariant** și este caracterizat prin faptul că modificând numai un singur parametru se poate modifica numărul și felul fazelor.
- b) Când componentul este distribuit în două faze, iar acestea se găsesc în echilibru (lichid ↔ gaz, solid ↔ gaz sau lichid ↔ solid):  $\varphi = 2$  și  $F=1$ , echilibrul se numește **univariant** și este caracterizat prin faptul că modificând numai un singur parametru se poate modifica numărul și felul fazelor.
- c) Când componentul se găsește repartizat în trei faze aflate în echilibru:  $\varphi = 3$  și  $F=0$  echilibrul este **invariant**, ceea ce înseamnă că atât presiunea cât și temperatura au valori bine determinate, fixe; modificarea unuia din acești parametri atrage după sine modificarea numărului de faze

Întrucât varianța maximă este doi, echilibrul între fazele unui sistem monocomponent se poate reprezenta într-o diagramă bidimensională în care o singură fază este reprezentată printr-o suprafață, echilibrul dintre două faze se reprezintă printr-o curbă, iar echilibrul între trei faze se reprezintă printr-un punct



TK-curba de vaporizare (curbă de fierbere);  
 TA-curba de sublimare și  
 TB-curba de topire

Curbele TA, TB și TK împreună cu axele de coordonate delimitează domeniile de existență a fazelor singulare (solidă, lichidă sau gazoasă), când echilibrul este bivariant. Curbele TA, TB și TK sunt curbe de echilibru între două faze ( $F=1$ ). Pentru ca la modificarea unui parametru ( $p$  sau  $T$ ), echilibrul să se păstreze, celălalt parametru va trebui să ia o astfel de valoare încât punctul care determină starea sistemului să rămână pe curba de echilibru respectivă. Pentru fiecare din aceste trei curbe există o relație  $p=p(T)$ .

*Curba de fierbere TK* este limitată de temperatura corespunzătoare punctului T-numit punct triplu și temperatura critică  $T_{critic}$ -limita pînă la care o substanță se mai poate afla în stare lichidă.

*Curba TB* descrie echilibrul între solid și lichid și se numește curbă de topire. La partea inferioară această curbă este limitată tot de punctul triplu. Nu se cunoaște dacă curba are limită superioară- la care să se șteargă deosebirea dintre solid și lichid.

*Curba TA* descrie echilibrul între solid și vapori (gaz) și se numește *curbă de sublimare*.

Cele trei curbe de echilibru se intersectează în punctul triplu (T) care este fixat prin valorile particulare ale presiunii ( $P_{tr}$ ) și temperaturii ( $T_{tr}$ ). Pentru o substanță dată coordonatele punctului triplu reprezintă constante fizice bine determinate.

# VI. 1.3.1. Ecuația generală a curbelor de echilibru. Ecuația Clapeyron

Un asemenea sistem monocomponent are  $K = 1, \phi = 2 \Rightarrow F = 1$  și este complet caracterizată de valorile presiunii și temperaturii. Pentru oricare dintre curbele de echilibru, când sistemul este monovariant, între presiune și temperatură există o relație de legătură  $p = p(T)$

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad p^{(1)} = p^{(2)} \quad \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \quad \mu = \mu(p, T)$$

$$\frac{\mu^{(1)}}{T} = \frac{\mu^{(2)}}{T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu}{T} \right)_p = \frac{-H_m}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu^{(1)}}{T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \right)_T dp = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu^{(2)}}{T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m$$

$$-\frac{H_m^{(1)}}{T^2} dT + \frac{1}{T} \cdot V_m^{(1)} dp = -\frac{H_m^{(2)}}{T^2} dT + \frac{1}{T} \cdot V_m^{(2)} dp$$



$$\frac{dp}{dT} = \frac{H_m^{(2)} - H_m^{(1)}}{T \cdot (V_m^{(2)} - V_m^{(1)})}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{+ \Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m}$$

## ecuația Clapeyron

### A. Echilibrul lichid-vapori. Ecuația Clausius-Clapeyron (l↔v)

$$\Delta H_m = H_m^{(2)} - H_m^{(1)} = H_m^{(g)} - H_m^{(l)} = \Delta H_{vap}$$

$$V_m^{(g)} = \frac{RT}{p} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \cdot p$$

$$\int \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \cdot \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{+ \Delta H_{vap}}{T \cdot (V_m^{(g)} - V_m^{(l)})}$$

$$C = \ln A \Rightarrow p = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{vap}}{RT}}$$

## B. Echilibrul solid-gaz (s ↔ g) echilibrul de sublimare: (s) ↔ (g)

Variația entalpiei molare în acest caz se numește **căldură latentă de sublimare** iar volumul molar al vaporilor este mult mai mare decât cel al solidului și vaporii se comportă ca un gaz perfect.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{subl}}}{RT^2} \cdot p \quad \int \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{subl}}}{R} \cdot \int \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln p_s = -\frac{\Delta H_{\text{subl}}}{RT} + B \quad \Delta H_{\text{subl}} > \Delta H_{\text{vap}} \quad \Delta H_{\text{subl}} = \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{top}}$$

## C. Echilibrul solid-lichid echilibrul de topire: (s) ↔ (l)    $\Delta H_m = H_m^{(l)} - H_m^{(s)} = \Delta H_{\text{topire}}$

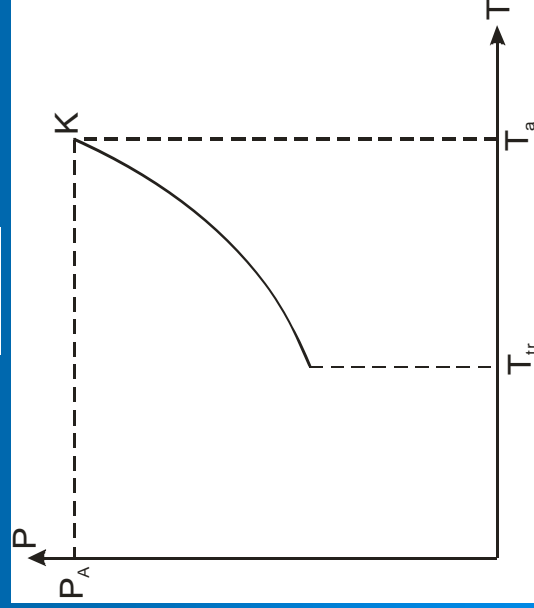
Variația entalpiei molare se numește căldură latentă de topire și reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru transformarea unui mol de substanță solidă în topitură, în condiții de temperatură și presiune constantă.

$$\Delta V_m = V_m^{(l)} - V_m^{(s)} \quad \Delta V_m = M \cdot \left( \frac{1}{\rho^{(l)}} - \frac{1}{\rho^{(s)}} \right)$$

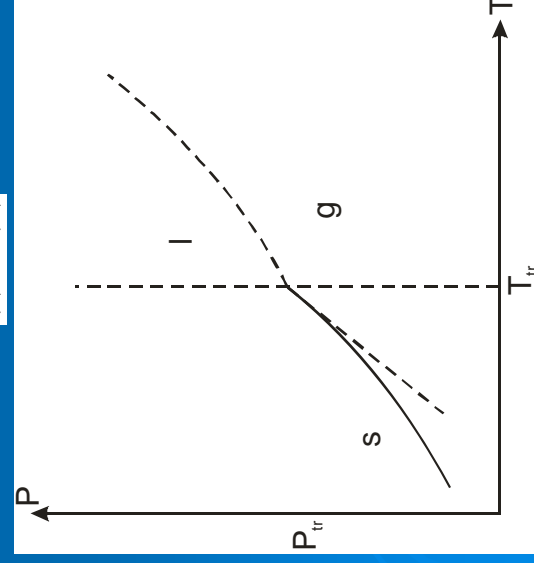
În general densitatea solidului este cu puțin mai mare decât densitatea lichidului la aceeași temperatură (excepție fac apa și încă alte câteva substanțe). Astfel putem afirma că, pentru marea majoritatea substanțelor  $\Delta V_m > 0$

și pe de altă parte, diferența între densitățile fazelor în echilibru este foarte mică și numărul în ecuația Clapeyron este mult mai mic în comparație cu numărătorul  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{top}}}{T \cdot \Delta V_m}$  este pozitivă și are o valoare foarte mare.

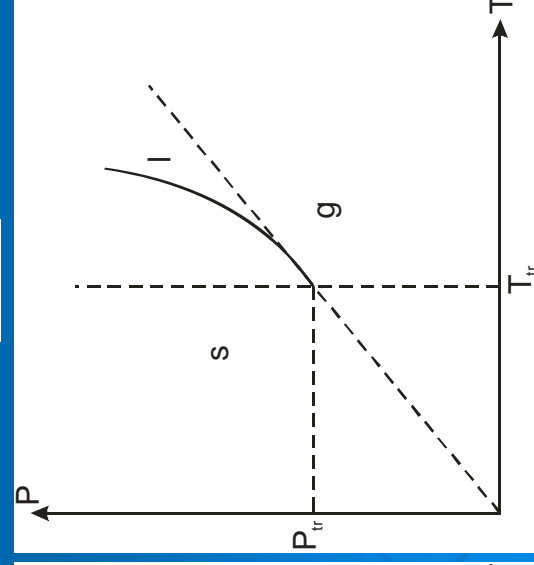
$$(l) \leftrightarrow (g)$$



$$(s) \leftrightarrow (g)$$



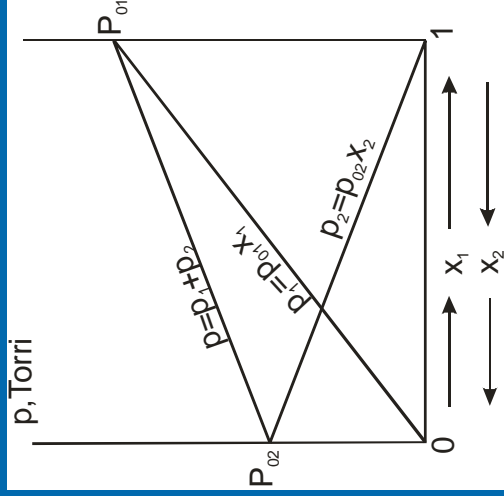
$$(s) \leftrightarrow (l)$$



# VI. 1.4. Echilibre de fază în sisteme bicomponente

## VI. 1.4.1 Soluții lichide perfecte

$x_1, x_2$ -fracțiile molare ale componentelor în faza  $p_{02}$  lichidă,  
 $p_{01}, p_{02}$ - presiunile de vapori ale componentelor puri la temperatura T.  
 $p_1, p_2$  – presiunile parțiale de vapori ale componentelor.



$$p_1 = p_{01} \cdot x_1 \quad p_2 = p_{02} \cdot x_2 \quad p = p_1 + p_2 = p_{01} \cdot x_1 + p_{02} \cdot (1 - x_1) = p_{02} + (p_{01} - p_{02}) \cdot x_1$$

$$x_1 = 0 \Rightarrow p = p_{02}$$

$$x_1 = 1 \Rightarrow p = p_{01} \Leftarrow p = p_{02} + (p_{01} - p_{02}) \cdot x_1$$

$$p_i = P \cdot y_i$$

$$y_1 = \frac{p_1}{P} = \frac{p_{01} \cdot x_1}{p_{02} + (p_{01} - p_{02}) \cdot x_1}$$

$$y_2 = \frac{p_2}{P} = \frac{p_{02} \cdot (1 - x_1)}{p_{02} + (p_{01} - p_{02}) \cdot x_1}$$

$$\Rightarrow x_1 = \frac{p_{ext} - p_{02}}{p_{01} - p_{02}}$$

$$p = p_1 + p_2 = p_{01} \cdot x_1 + p_{02} \cdot (1 - x_1) = p_{ext}$$

Pentru trasarea curbei de condensare se ține cont de faptul că  $y_1 = p_1/P$  și  $p_1 = p_{01} \cdot x_1$

$$\Rightarrow y_1 = \frac{p_{01} \cdot x_1}{P_{ext}}$$

Cele două curbe de echilibru împart diagrama în trei regiuni:

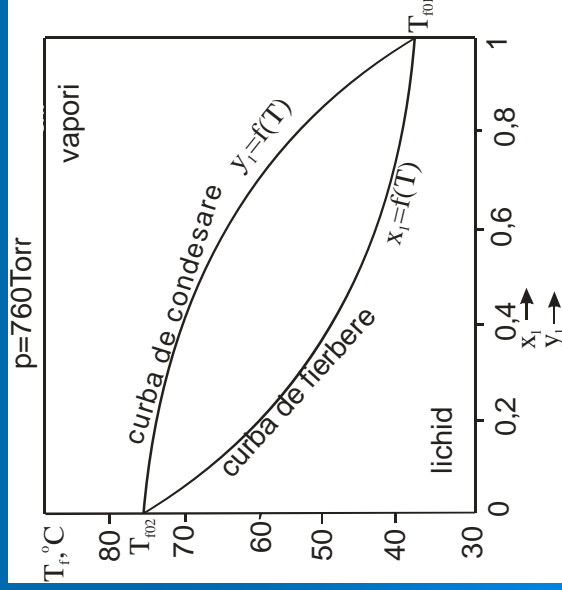
-domeniul de deasupra curbei de condensare reprezintă faza gazoasă;

-domeniul de sub curba de fierbere reprezintă faza lichidă;

-domeniul cuprins între curbele de echilibru reprezintă vapori în echilibru cu soluția ( $l \leftrightarrow v$ ) din care provin.

Diagrama izobară poate fi utilizată pentru analiza procesului de distilare fracționată a unei soluții lichide binare.

## Diagrama izobară. Principiul distilării



# Caracterizarea termodinamică a soluțiilor lichide perfecte

## a) Variația entalpiei libere. Entalpia liberă de amestecare

$$\Delta G_{am} = G_{soluție} - G_{comp.puri} \quad G_{soluție} = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \mu_i \quad G_{comp.puri} = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \mu_{oi} \quad \Delta G_{am} = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \mu_i - \sum_{i=1}^k n_i \cdot \mu_{oi}$$

$$\Delta G_{am} = \sum_{i=1}^k n_i \cdot (\mu_{oi} + RT \ln x_i) - \sum_{i=1}^k n_i \cdot \mu_{oi} \Rightarrow \Delta G_{am} = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i \Rightarrow \Delta G_{am} = RT \cdot [n_1 \cdot \ln x_1 + n_2 \cdot \ln x_2] \quad \Delta G_{am} = RT \cdot (n_1 + n_2) \cdot [x_1 \cdot \ln x_1 + x_2 \cdot \ln x_2]$$

$\sum n_i > 0$     $x_1 < 1$ ,  $x_2 < 1$     $\ln x_2 < 0$     $\ln x_1 < 0$     $\Delta G_{am} < 0$    Procesul de amestecare a două lichide și formarea unei soluții lichide perfecte în condiții izobar-izoterme este un proces spontan.

## b) Variația entropiei. Entropia de amestecare

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \left( \frac{\partial \Delta G_{amestecare}}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_{am}$$

$$\Delta S_{am} = -R \sum_{i=1}^k n_i \cdot \ln x_i$$

$$\Delta S_{am} = -R \left( \sum_{i=1}^k n_i \right) \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot \ln x_i$$

$$x_i < 1 \Rightarrow \ln x_i < 0 \Rightarrow \Delta S_{am} > 0$$

Formarea soluțiilor perfecte are loc cu creșterea entropiei sistemului.

## c) Variația entalpiei. Efectul caloric la amestecare

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G_{am}}{T} \right) = -\frac{\Delta H_{am}}{T^2}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{am} = -T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{RT \cdot \sum_{i=1}^k n_i \cdot \ln x_i}{T} \right] = 0 \quad \Delta H_{am} = 0$$

Lichidele care formează soluții perfecte se amestecă atermic.

## d) Variația de volum la amestecare

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

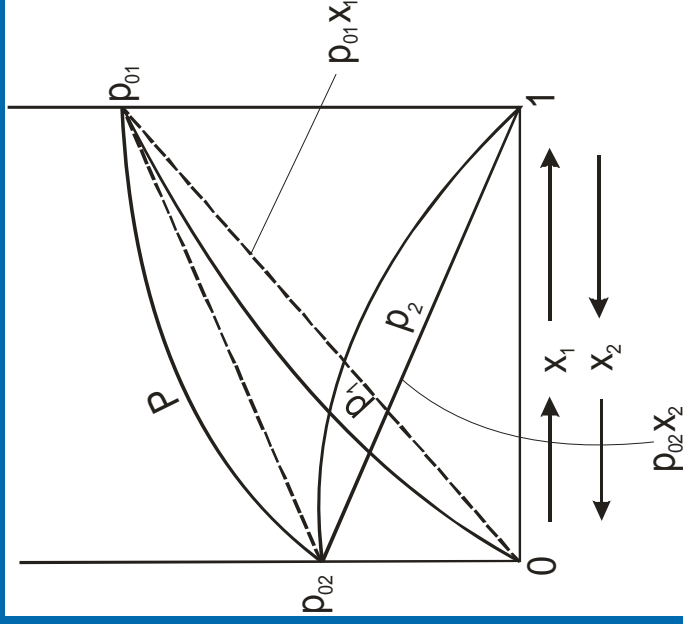
$$\Rightarrow \left[ \left( \frac{\partial \Delta G_{am}}{\partial p} \right)_T \right] = \Delta V_{am} = 0$$

$$\Delta V_{am} = \sum_{i=1}^k n_i \cdot V_{mi} - \sum_{i=1}^k n_i \cdot V_{m0i} = 0 \quad \Rightarrow V_{mi} = V_{m0i}$$

În cazul formării soluțiilor perfecte, volumele sunt aditive.



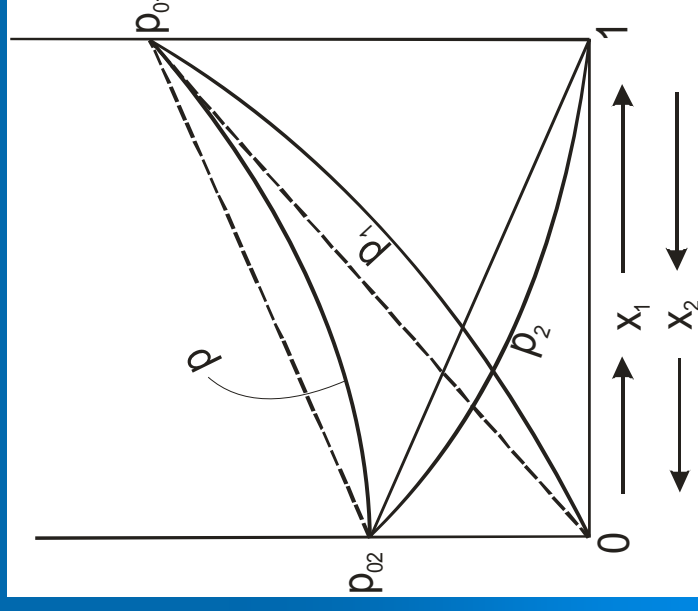
## VI. 1.4.2 Soluții lichide neideale



**Abaterile pozitive** se întâlnesc la sistemele în care interacțiunile dintre moleculele de același tip sunt mai mari decât interacțiunile dintre moleculele de tip diferit, adică se pot forma asociații între moleculele de același fel.

$$p_i \neq p_{0i} \cdot x_i \quad p_i > p_{0i} \cdot x_i$$

*Exemplu: sulfură de carbon - acetonă; alcool etilic-benzen; tetraclorură de carbon-heptan etc*

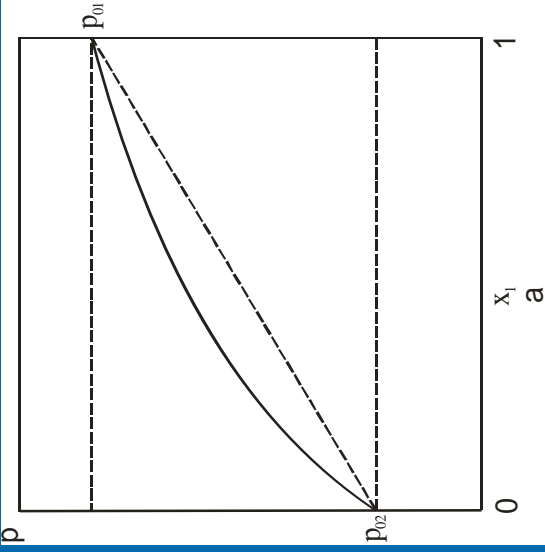


**Abateri negative** de la idealitate se întâlnesc în cazul în care se pot forma asociații moleculare diferite (de exemplu- legături de hidrogen).

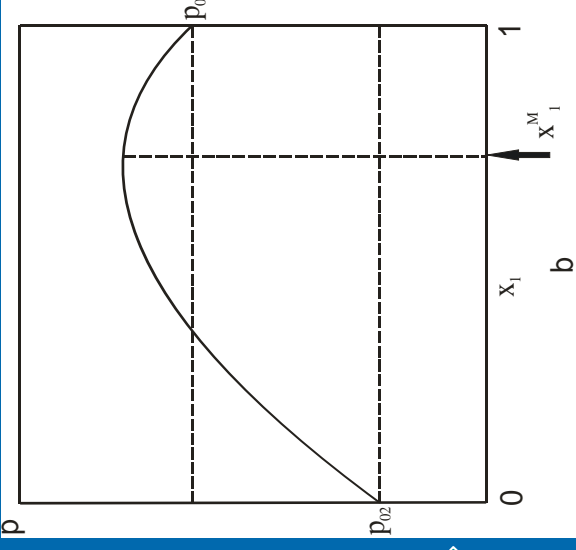
$$p_1 < p_{01} \cdot x_1 \quad p_2 < p_{02} \cdot x_2$$

$$p < p_{02} + (p_{01} - p_{02}) \cdot x_1$$

# Abateri pozitive



a)- presiunea totală nu depășește, la nici o concentrație, valoarea presiunii de vapori a componentului volatil ( $p_{01}$ )



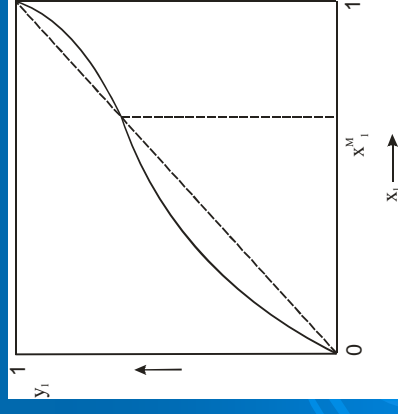
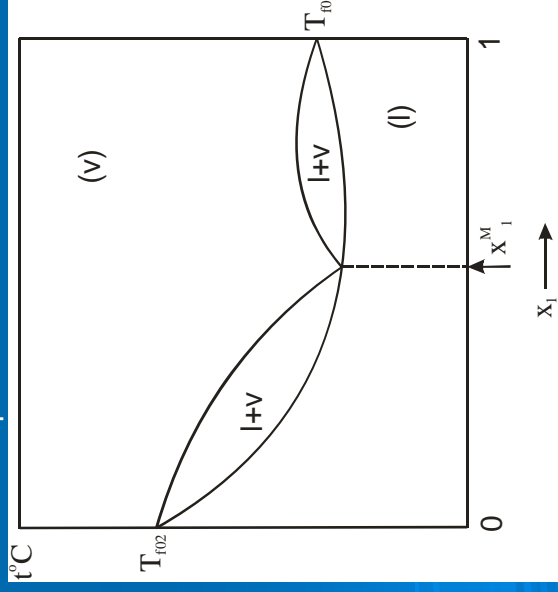
b)- pe un anumit domeniu de concentrație, presiunea totală de vapori poate depăși valoarea

$$x_1 \in (0, x_1^M); \frac{dp}{dx_1} > 0 \Rightarrow y_1 > x_1$$

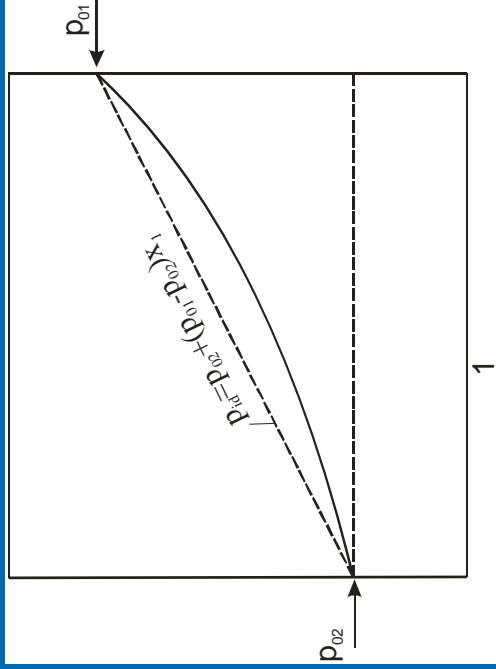
$$x_1 \in (x_1^M, 1); \frac{dp}{dx_1} < 0 \Rightarrow y_1 < x_1$$

$$x_1 = x_1^M \Rightarrow y_1 = x_1$$

soluție azeotropă



# Abateri negative



1- presiunea totală nu depășește, la nici o concentrație, valoarea presiunii de vapori a componentului volatil ( $p_{02}$ )

$$1) p > p_{02} \text{ și } p < p_{01}$$

$$\Rightarrow p = p(x_1)$$

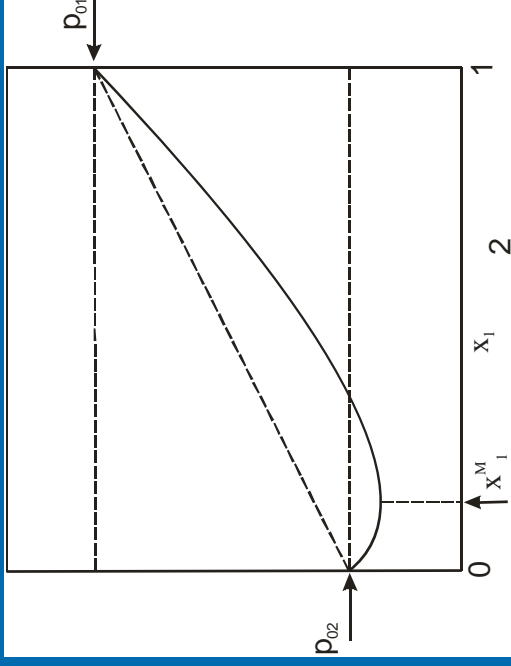
$$\left(\frac{dp}{dx_1}\right) > 0 \Rightarrow y_1 > x_1$$

$$x_1 \in (0, x_1^M), \left(\frac{dp}{dx_1}\right) < 0 \Rightarrow y_1 < x_1$$

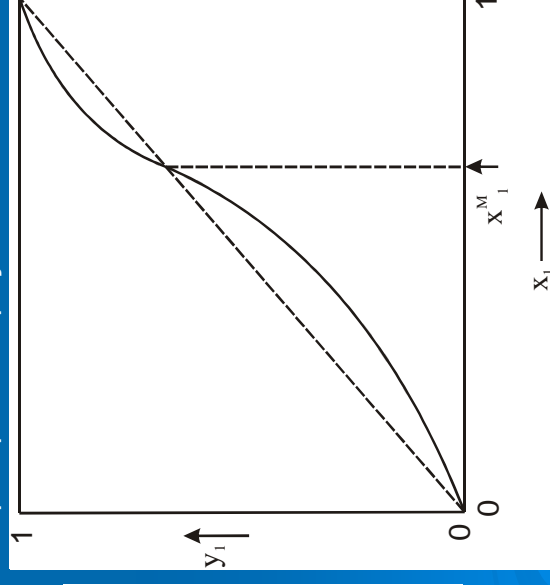
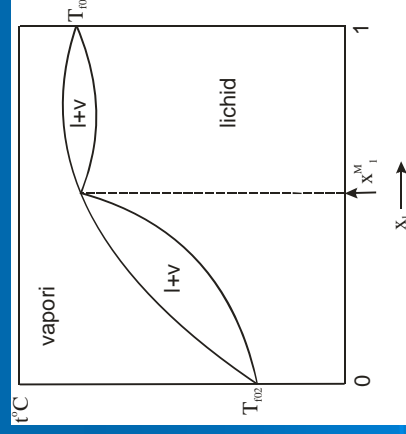
$$x_1 \in (x_1^M, 1), \left(\frac{dp}{dx_1}\right) > 0 \Rightarrow y_1 > x_1$$

$$\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T = 0$$

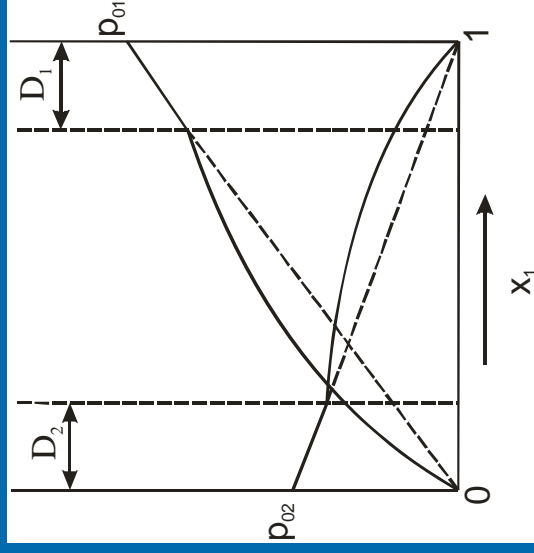
$$y_1 = x_1$$



2- pe un anumit domeniu de concentrație, presiunea totală de vapori poate depăși valoarea



### VI. 1.4.3. Soluții neideale diluate. Legile Raoult și Henry. Soluții lichide perfecte



În domeniul  $D_1$   $x_1 \rightarrow 1$  și  $x_2 \rightarrow 0$  ( soluții diluate în componentul 2) și

$$p_1 = p_{01} \cdot x_1 \quad \text{iar} \quad p_2 \neq p_{02} \cdot x_2$$

În domeniul  $D_2$   $x_1 \rightarrow 0$  și  $x_2 \rightarrow 1$  ( soluții diluate în componentul 1) și

$$p_2 = p_{02} \cdot x_2 \quad \text{iar} \quad p_1 \neq p_{01} \cdot x_1$$

În domeniul  $D_1$

$$p_1 = p_{01} \cdot x_1$$

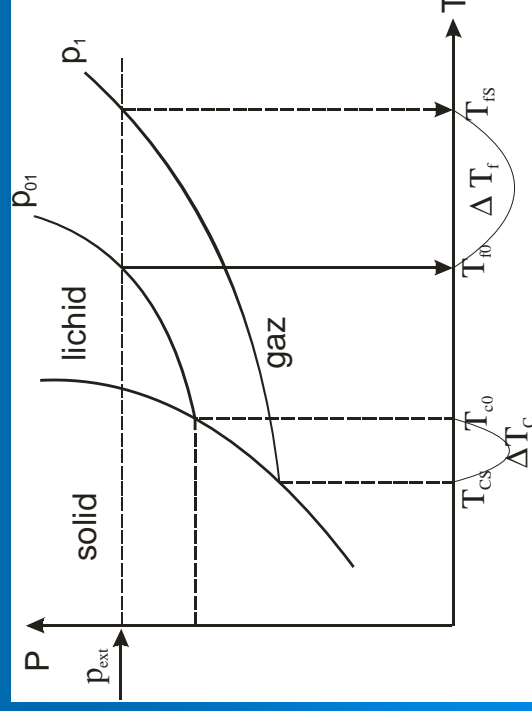
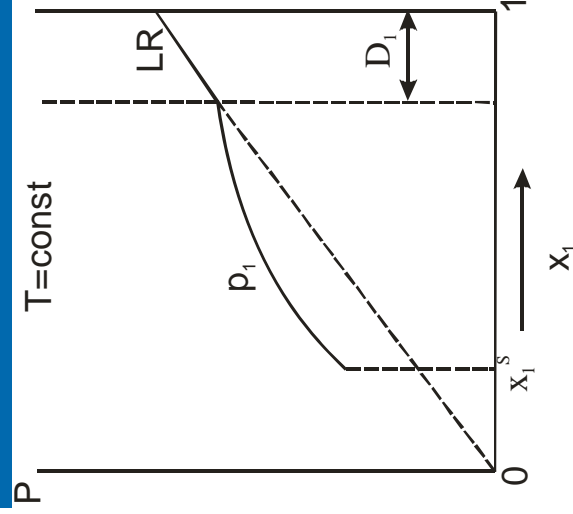
$$p_2 = k_2 \cdot x_2$$

În domeniul  $D_2$

$$p_1 = k_1 \cdot x_1$$

$$p_2 = p_{02} \cdot x_2$$

### VI. 1.4.4. Soluții diluate cu corp dizolvat nevolaatil. Proprietățile coligative ale soluțiilor



1)  $p_1 < p_{01}$

2)  $T_{fs} > T_{f0}$

3)  $T_{cs} < T_{c0} \Rightarrow \Delta T_c = T_{c0} - T_{cs}$

$$\Delta T_f = T_{fs} - T_{f0}$$

Depind de numărul de particule de corp dizolvat din soluție și se numesc **proprietăți coligative.**

# 1) Tonometrie (metoda presiunilor de vapori)

$$(x_1 \rightarrow 1, \text{ sau } x_2 \rightarrow 0) \quad p_1 = p_{01} \cdot x_1 = p_{01} \cdot (1 - x_2) = p_{01} - p_{01} \cdot x_2$$

$$\Rightarrow x_2 = \frac{p_{01} - p_1}{p_{01}} = \frac{\Delta p_1}{p_{01}}$$

Această relație este importantă pentru că prin determinarea experimentală a scăderii presiunii de vapori  $\Delta p_1$  se poate determina masa molară a corpului dizolvat.

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{1 - x_2}{x_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{m_1 \cdot M_2}{m_2 \cdot M_1}$$

$$\Rightarrow M_2 = \frac{1 - x_2}{x_2} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot M_1$$

# 2) Ebulliometrie

$$\Delta T_f = T_{fs} - T_{f0} \quad \mu_1^{(s)} = \mu_1^{(l)}$$

$$\mu_1^{(s)} = f(p, T), \mu_1^{(l)} = f(p, T, x_2)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1}{T} \right)_p = -\frac{H_{m1}}{T^2}$$

$$\mu_1^{(l)} = \mu_1^{(s)} = \mu_1^0(T) + RT \ln \frac{p_1}{p^0}$$

$$p_1 = p_{01} \cdot x_1$$

$$\left( \frac{\mu_1^{(s)}}{T} \right)_p = \left( \frac{\mu_1^{(l)}}{T} \right)_p$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1^{(s)}}{T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1^{(l)}}{T} \right)_p = dT + \frac{1}{T} \cdot \left( \frac{\partial \mu_1^{(l)}}{\partial x_2} \right)_{p, T} dx_2$$

$$\mu_1^{(l)} = \mu_1^{(s)} = \mu_1^0(T) + RT \ln \frac{p_{01} \cdot x_1}{p^0} = \mu_1^0(T) + \ln \frac{p_{01}}{p^0} + RT \ln x_1 = \mu_{01} + RT \ln(1 - x_2)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_1^{(l)}}{\partial x_2} \right)_{p, T} = RT \cdot \frac{-1}{1 - x_2} = -\frac{RT}{1 - x_2}$$

$$-\frac{H_{m1}^{(s)}}{T^2} dT = -\frac{H_{m1}^{(l)}}{T^2} dT - \frac{R}{1 - x_2} dx_2$$

$$\frac{dx_2}{1 - x_2} = \frac{H_{m1}^{(s)} - H_{m1}^{(l)}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

$$x_2 = 0, \Rightarrow T = T_{f0}$$

$$x_2 \neq 0, \Rightarrow T = T_{fs}$$

$$\int_0^{x_2} \frac{dx_2}{1 - x_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \int_{T_{f0}}^{T_{fs}} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow -\ln(1 - x_2) = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{fs}} - \frac{1}{T_{f0}} \right) \Rightarrow \ln(1 - x_2) = \frac{\Delta H_{vap} \cdot (T_{f0} - T_{fs})}{R \cdot T_{f0} \cdot T_{fs}}$$

$$\Rightarrow \ln(1 - x_2) = -\frac{\Delta H_{vap} \cdot \Delta T_f}{R \cdot T_{f0} \cdot T_{fs}}$$

$$\ln(1 - x_2) = -x_2 - \frac{x_2^2}{2!} - \frac{x_2^3}{3!} \dots$$

$$\ln(1 - x_2) = -x_2$$

$$\Rightarrow T_{fs} \cong T_{f0} \Rightarrow T_{fs} \cdot T_{f0} \cong T_{f0}^2$$

$$x_2 = \frac{\Delta H_{vap} \cdot \Delta T_f}{RT_{f0}^2}$$

$$\Rightarrow \Delta T_f = \frac{RT_{f0}^2}{\Delta H_{vap}} \cdot x_2$$

$$\frac{RT_{f0}^2}{\Delta H_{vap}}$$

Constanta ebulliometrică și se notează cu **K<sub>e</sub>**

### 3) Criometrie

$$\Delta T_c = T_{c0} - T_{cs}$$

$$\mu_1^{(s)} = \mu_1^{(l)}$$

$$\mu_1^{(s)} = f(p, T)$$

$$\mu_1^{(l)} = f(p, T, x_2)$$

$$\mu_1^{(l)} = \mu_{01}(p, T) + RT \ln(1 - x_2)$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \mu_1^{(l)}}{\partial x_2} \right)_{p, T} = - \frac{RT}{1 - x_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1^{(s)}}{T} \right)_p = - \frac{H_{m1}^{(s)}}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1^{(l)}}{T} \right)_p = - \frac{H_{m1}^{(l)}}{T^2}$$

$$- \frac{H_{m1}^{(s)}}{T^2} dT = - \frac{H_{m1}^{(l)}}{T^2} dT - R \frac{dx_2}{1 - x_2}$$

$$\int_0^{x_2} \frac{dx_2}{1 - x_2} = - \frac{H_{m1}^{(l)} - H_{m1}^{(s)}}{R} \cdot \int_{T_{c0}}^{T_{cs}} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln(1 - x_2) = - \frac{\Delta H_{top}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{cs}} - \frac{1}{T_{c0}} \right) = - \frac{\Delta H_{top}}{R} \cdot \frac{(T_{c0} - T_{cs})}{T_{cs} \cdot T_{c0}}$$

Se pot face și în acest caz două aproximații:

$$\ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

$$T_{c0} \cdot T_{cs} \approx T_{c0}^2$$

$$T_{cs} \approx T_{c0}$$

$$\Rightarrow -x_2 = - \frac{\Delta H_{top}}{R \cdot T_{c0}^2} \cdot \Delta T_c \Rightarrow x_2 = \frac{\Delta H_{top}}{R \cdot T_{c0}^2} \cdot \Delta T_c$$

$$\Delta T_c = K_c \cdot x_2$$

$$K_c = \frac{RT_{c0}^2}{\Delta H_{top}}$$

Constanta crioscopică și se notează cu  $K_c$

Exemplu: pentru apă

$$K_e = \frac{RT_{f0}^2}{\Delta H_{vap}} = \frac{8,314 \cdot 373^2}{4,07 \cdot 10^4} = 28,47 \text{ grd}$$

$$K_c = \frac{RT_{c0}^2}{\Delta H_{top}} = \frac{8,314 \cdot 273^2}{6,01 \cdot 10^3} = 103,2 \text{ grd}$$

$$K_c / K_e = 3,63 \Rightarrow$$

Pentru o soluție de aceeași compoziție, scăderea temperaturii de congelare este de aproximativ patru ori mai mare decât ridicarea temperaturii de fierbere.

## Capitolul VII. Echilibre chimice

### VII.1. Condiția generală de echilibru chimic. Constanta de echilibru

$$\left( \frac{dG}{dp, T} \right)_{ech} = 0$$

$$G = G(p, T, \xi) \quad n_i = n_{oi} + \nu_i \cdot \xi$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} d\xi$$

$$\Rightarrow dG_{p, T} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} d\xi$$

$$\left[ \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} \right]_{sens\ spontan} < 0$$

$$\left[ \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} \right]_{echil} = 0$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \Delta_R G = \sum \nu_i \cdot \mu_i \quad \mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \Delta_R G = \sum \nu_i \cdot \mu_i^0(T) + RT \sum \nu_i \cdot \ln a_i$$

$$\sum \nu_i \ln a_i = \ln \Pi a_i^{\nu_i}$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \Delta_R G = \sum \nu_i \cdot \mu_i^0(T) + RT \ln \Pi a_i^{\nu_i}$$

$$\left[ \sum \nu_i \cdot \mu_i^0(T) + RT \ln \Pi a_i^{\nu_i} \right]_{ech} = 0$$

$$\Delta_R G_T^0 = \sum \nu_i \cdot \mu_i^0(T)$$

$$K_a = \left( \Pi a_i^{\nu_i} \right)_{ech}$$

$$\ln K_a = - \frac{\Delta_R G_T^0}{RT}$$

### VII.2. Sensul spontan al reacțiilor chimice. Izoterma de reacție

$$Q_a = \left( \Pi a_i^{\nu_i} \right)_{actual}$$

$$\ln K_a = - \frac{\Delta_R G_T^0}{RT} \Rightarrow \Delta_R G = -RT \ln K_a + RT \ln Q_a$$

*izoterma de reacție*

$$\Delta_R G = RT \ln \frac{Q_a}{K_a}$$

Această relație oferă posibilitatea evaluării sensului în care se va desfășura o reacție chimică în condiții de presiune, temperatură și compoziție date:

$$RT \ln \frac{Q_a}{K_a} < 0$$

$$\ln \left( \frac{Q_a}{K_a} \right) < 0$$

sau când  $Q_a < K_a$

### VII.3. Expresii particulare pentru constanta de echilibru

#### a) Constanta de echilibru pentru reacții care se desfășoară în fază lichidă

Dacă soluția în care are loc reacția chimică se comportă ca o soluție ideală (în general soluțiile diluate) se poate considera că:  $K_\gamma = 1$   
 $K_\gamma = 1$

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i$$

$$K_a = \left[ \prod (\gamma_i \cdot c_i)^{\nu_i} \right]_{ech}$$

$$K_\gamma = \left( \prod \gamma_i^{\nu_i} \right)_{ech} \quad K_x = \left( \prod x_i^{\nu_i} \right)_{ech} \quad K_c = \left( \prod c_i^{\nu_i} \right)_{ech}$$

$$K_a \cong K_x = \left( \prod x_i^{\nu_i} \right)_{ech}$$

$$K_a \cong K_c = \left( \prod c_i^{\nu_i} \right)_{ech}$$

#### b) Constanta de echilibru pentru reacții în fază gazoasă

$$a_i = \frac{f_i}{p^0} \quad K_a \cong K_f = \left( \prod (f_i / p^0)^{\nu_i} \right)_{ech} = \left( \prod (f_i)^{\nu_i} \cdot \left( \frac{1}{p^0} \right)^{\sum \nu_i} \right)_{ech} \quad f_{oi} = \gamma_i \cdot p$$

$$K_a \cong K_f = \left[ \left( \prod \gamma_i^{\nu_i} \right) \cdot \left( \prod x_i^{\nu_i} \right) \cdot (p / p^0)^{\sum \nu_i} \right]_{ech} \quad f_i = f_{oi} \cdot x_i$$

$$K_a \cong K_f = K_\gamma \cdot \left( \prod n_i^{\nu_i} \right) \cdot \left[ \frac{p / p^0}{\sum n_i + n_{inert}} \right]^{\sum \nu_i}$$

$$K_\gamma = \left( \prod \gamma_i^{\nu_i} \right)_{ech} \quad x_i = \frac{n_i}{\sum n_i + n_{inert}}$$

$$K_n = \left( \prod n_i^{\nu_i} \right)_{echil}$$

$$K_a \cong K_f = K_\gamma \cdot K_n \cdot \left[ \frac{p / p^0}{\sum n_i + n_{inert}} \right]^{\sum \nu_i}$$

$$K_p = \left[ \prod \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \right]_{ech}$$

se utilizează pentru calcularea constantei de echilibru, pentru reacții în fază de gaz până la presiuni de aproximativ 600 atm.

se utilizează la presiuni mici de câteva atmosfere.



c) Constanta de echilibru pentru reacții eterogene la care participă solide sau lichide și gaze

$$K_a = \left( \prod a_i^\beta \right)_{solide} \cdot \left( \prod a_i^\beta \right)_{gaze} \cdot \left( \prod a_i^\beta \right)_{ech} \quad \left| \quad \ln a = \frac{V_m \cdot p^0}{RT} \cdot \left( \frac{p}{p^0} - 1 \right) \right. \quad \text{la presiuni mari}$$

La presiuni mici însă, până la aproximativ 10 atm, activitatea fazelor condensate pure se poate considera egală cu 1, fiind riguros egală cu 1 la presiunea de 1 atm.

În aceste condiții constanta de echilibru se poate calcula cu relațiile stabilite anterior pentru reacțiile în fază gazoasă, cu specificația că aceasta se aplică numai componentelor gazoși din sistem.

$$K_a = K_f = K_\gamma \cdot K_n \cdot \left[ \frac{p/p^0}{\sum n_i + n_{inert}} \right]^{\sum \beta_i}$$

#### VII.4. Variația constantei de echilibru cu temperatura

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_R H^0}{RT}$$

$$\left( \frac{d \ln K_a}{dT} \right)_p = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \cdot \left( \frac{\Delta_R G^0}{T} \right)_p$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \cdot \left( \frac{\Delta_R G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta_R H}{T^2}$$

$$d \ln K_a = \frac{dK_a}{K_a}$$

$$\left( \frac{dK_a}{dT} \right)_p = K_a \cdot \frac{\Delta_R H}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \int \frac{dK_a}{K_a} = \int \frac{\Delta_R H}{RT^2} dT \Rightarrow \ln K_a = -\frac{\Delta_R H}{RT} + c$$

$$\Delta_R H^0 < 0 \quad \left( \frac{dK_a}{dT} \right) < 0$$

reacții exoterme

$$\Delta_R H^0 > 0 \quad \left( \frac{dK_a}{dT} \right) > 0$$

reacții endoterme

Creșterea constantei de echilibru marchează o deplasare a echilibrului reacției spre formarea de produși de reacție, astfel încât la reacțiile exoterme formarea produșilor de reacție este favorizată de micșorarea temperaturii, în timp ce la reacții endoterme formarea produșilor de reacție este favorizată de creșterea temperaturii

## VII.5. Evaluarea constantei de echilibru

### VII.5.1. Calcularea constantei de echilibru din date experimentale

Mărimile determinate experimental servesc pentru evaluarea gradului de avansare al reacției la echilibru  $(\xi)$

$$n_i = n_{0i} + \nu_i \cdot \xi$$

$$K_a = K_\gamma \cdot K_n \cdot \left[ \frac{p / p^0}{\sum n_i + n_{inert}} \right]^{\sum \nu_i}$$

$$K_\gamma = \prod (\gamma_i)^{\nu_i} \quad K_n = \prod (n_i)^{\nu_i}$$

Legătura dintre mărimea determinată experimental și gradul de avansare al reacției se face pe baza unui bilanț de materiale și a relației de bază a stoechiometriei.

### VII.5.2. Calcularea constantei de echilibru din date calorice

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_R G_T^0}{RT}$$

$$\Delta_R G_T^0 = \Delta_R H_T^0 - T \cdot \Delta_R S_T^0$$

$$\Delta_R H_T^0 = \Delta_R H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum \nu_i \cdot C_{mpi} dT$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = \sum \nu_i \cdot H_{fi,298}^0$$

$$\Delta_R C_{mp}^0 = \sum \nu_i \cdot C_{mpi}$$

$$\Delta_R S_T^0 = \Delta_R S_{298}^0 + \int_{298}^T \sum \frac{\nu_i C_{mpi}}{T} dT$$

$$\Delta_R S_{298}^0 = \sum \nu_i \cdot S_{mi,298}^0$$

$$\Delta_R G_T^0 = \Delta_R H_{298}^0 - T \cdot \Delta_R S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_R C_{mp}^0 dT - T \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta_R C_{mp}^0}{T} dT$$

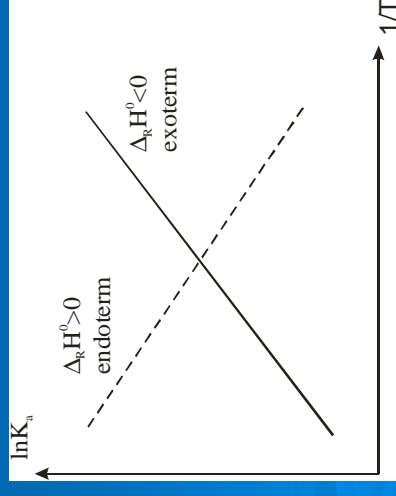
Dacă  $\Delta_R C_{mp}$  este zero  $\square \square$

$$\Delta_R G_T^0 \equiv \Delta_R H_{298}^0 - T \cdot \Delta_R S_{298}^0$$

Dacă se admite o dependență liniară pentru  $\Delta_R G^0$  constanta de echilibru poate fi scrisă în următoarea formă:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_R H^0}{RT} + \frac{\Delta_R S^0}{R}$$

$$\ln K_a = -\frac{A}{T} + B$$



## VII.6. Calcularea compoziției la echilibru pentru reacții în fază gazoasă

Pentru o reacție dată este important să se cunoască compoziția amestecului de reacție în momentul echilibrului. Datele necesare sunt: constanta de echilibru la temperatura dată, presiunea totală a sistemului în momentul echilibrului și compoziția inițială.

$$K_a = K_\gamma \cdot K_n \cdot \left[ \frac{p/p^0}{\sum (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi) + n_{\text{inert}}} \right]^{\sum \nu_i}$$

$$n_i = n_{0i} + \nu_i \cdot \xi$$

$$K_n = \Pi (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi)^{\nu_i}$$

Cunoscând valorile numerice pentru  $K_a$ ,  $K_\gamma$  și  $p$  se obține în care  $\xi$  gradul de avansare al reacției este singura necunoscută. Evaluarea lui  $\xi$  conduce după sine și la obținerea compoziției la echilibru.

## VII.7. Influența diferiților factori asupra gradului de avansare la echilibru

Calitativ, influența acestor factori se definește cu ajutorul principiului Le Chatelier (1887). Acest principiu se definește astfel, *dacă asupra unui sistem aflat la echilibru se exercită o acțiune din exterior, în sistem vor avea loc transformări spontane în sensul anulării sau micșorării efectelor produse de intervenția exterioară.*

$$\xi = \xi(p, T, n_{01}, n_{02}, \dots, n_{0n}) \quad \left( \frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{T, n_{0i}} ; \left( \frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p, n_{0i}} ; \left( \frac{\partial \xi}{\partial n_{0j}} \right)_{p, T, n_{0i} \neq j}$$

$$K_a = \Pi (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi)^{\nu_i} \cdot \left( \frac{p/p^0}{\sum (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi)} \right)^{\sum \nu_i}$$

$$\ln K_a = \ln \Pi (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi)^{\nu_i} - \left( \sum \nu_i \right) \cdot \ln \sum (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi) + \left( \sum \nu_i \right) \cdot \ln p - \left( \sum \nu_i \right) \cdot \ln p^0$$

$$\ln K_a = \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot \ln (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi) - \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot \ln \sum (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi) + \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot \ln p - \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot \ln p^0$$

$$d \ln K_a = \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot \frac{\partial_i d\xi}{n_{0i} + \nu_i \cdot \xi} - \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot \frac{\sum_{j=1}^k \nu_j \cdot d\xi}{\sum (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi)} + \sum \nu_i d \ln p$$

$$\begin{aligned} \ln \Pi (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi)^{\nu_i} &= \nu_1 \cdot \ln (n_{01} + \nu_1 \cdot \xi) + \nu_2 \cdot \ln (n_{02} + \nu_2 \cdot \xi) + \dots + \nu_k \cdot \ln (n_{0k} + \nu_k \cdot \xi) = \\ &= \sum_{i=1}^k \nu_i \ln (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi) \end{aligned}$$

$$d \ln K_a = \left[ \sum \frac{\nu_i^2}{n_i} - \frac{(\sum \nu_i)^2}{\sum n_i} \right] d\xi + \left( \sum \nu_i \right) \cdot \frac{dp}{p}$$

$$d \ln K_a = \frac{dK_a}{K_a} = \frac{\Delta_R H_T^0}{RT^2} dT$$

## VII.7.1. Influența temperaturii asupra gradului de avansare la echilibru

$$\frac{\Delta_R H_T^0}{RT^2} dT = \left[ \sum \frac{\nu_i^2}{n_i} - \frac{(\sum \nu_i)^2}{\sum n_i} \right] d\xi + \left( \sum \nu_i \right) \frac{dp}{p}$$

$$\left[ \sum \frac{\nu_i^2}{n_i} - \frac{(\sum \nu_i)^2}{\sum n_i} \right] = \frac{1}{2} \frac{\sum \sum_{i \neq j} (\nu_i \cdot \nu_j - \nu_j \cdot \nu_i)}{n_i \cdot n_j}$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p, n_{0i}} = \frac{\Delta_R H_T^0}{RT^2 \cdot \left[ \sum \frac{\nu_i^2}{n_i} - \frac{(\sum \nu_i)^2}{\sum n_i} \right]}$$

$\frac{1}{2} \sum \sum_{i \neq j} \frac{(\nu_i \cdot \nu_j - \nu_j \cdot \nu_i)}{n_i \cdot n_j} > 0$  rezultă că influența temperaturii asupra gradului de avansare la echilibru este dat de semnul efectului caloric standard

- pentru reacții exoterme

$$\Delta_R H_T^0 < 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p, n_{0i}} < 0$$

cu creșterea temperaturii gradul de avansare scade

- pentru reacții endoterme

$$\Delta_R H_T^0 > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p, n_{0i}} > 0$$

cu creșterea temperaturii gradul de avansare crește

- în cazul reacțiilor atermice

$$\Delta_R H_T^0 = 0$$

temperatura nu are nici o influență asupra gradului de avansare la echilibru

## VII.7.2. Influența presiunii asupra gradului de avansare la echilibru

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{T, n_{0i}} = - \frac{\sum \nu_i}{p \cdot \left[ \sum \frac{\nu_i^2}{n_i} - \frac{(\sum \nu_i)^2}{\sum n_i} \right]}$$

Se constată că modul de influență a presiunii asupra gradului de avansare la echilibru este determinat de semnul mărimii  $\sum \nu_i$

- pentru reacții în care numărul de molecule din sistem nu se modifică

$$\sum \nu_i = 0$$

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{T, n_{0i}} = 0$$

- pentru reacții în care numărul de molecule din sistem

$$\sum \nu_i < 0$$

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{T, n_{0i}} > 0$$

- pentru reacții în care numărul de molecule din sistem crește

$$\sum \nu_i > 0$$

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{T, n_{0i}} < 0$$

## VII.7.3. Influența compoziției inițiale asupra gradului de avansare la echilibru

Considerăm că reacția se desfășoară la temperatură și presiune constante.

$$\Pi(n_{oi} + \vartheta_i \cdot \xi)^{\nu_i} \cdot [\sum (n_{oi} + \vartheta_i \cdot \xi)]^{-\sum \nu_i} = const. \quad \sum \vartheta_i \cdot \ln(n_{oi} + \vartheta_i \cdot \xi) - (\sum \vartheta_i) \cdot \ln \sum (n_{oi} + \vartheta_i \cdot \xi) = const.$$

$$\left( \sum \vartheta_i \right) \cdot \left[ \frac{dn_{oi}}{n_{oi} + \vartheta_i \cdot \xi} + \frac{\vartheta_i d\xi}{n_{oi} + \vartheta_i \cdot \xi} \right] - (\sum \vartheta_i) \cdot \left[ \frac{d \sum n_{oi}}{\sum (n_{oi} + \vartheta_i \cdot \xi)} + \frac{(\sum \vartheta_i) d\xi}{\sum (n_{oi} + \vartheta_i \cdot \xi)} \right] = 0$$

$$\sum \frac{\vartheta_i}{n_i} dn_{oi} - (\sum \vartheta_i) \cdot \frac{\sum dn_{oi}}{\sum n_i} + \left[ \sum \frac{\vartheta_i^2}{n_i} - \frac{(\sum \vartheta_i)^2}{\sum n_i} \right] d\xi = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\vartheta_j}{n_j} dn_{0j} - \frac{(\sum \vartheta_i) dn_{0j}}{\sum n_i} = - \left[ \sum \frac{\vartheta_i^2}{n_i} - \frac{(\sum \vartheta_i)^2}{\sum n_i} \right] d\xi$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \xi}{\partial n_{0j}} \right)_{p,T,n_{0i \neq j}} = \frac{\left[ \frac{\sum \vartheta_i}{\sum n_i} - \frac{\vartheta_j}{n_j} \right]}{\left[ \sum \frac{\vartheta_i^2}{n_i} - \frac{(\sum \vartheta_i)^2}{\sum n_i} \right]}$$

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial n_{0j}} \right)_{p,T,n_{0i \neq j}} = \frac{x_j \cdot (\sum \vartheta_i) - \vartheta_j}{n_j \cdot \left[ \sum \frac{\vartheta_i^2}{n_i} - \frac{(\sum \vartheta_i)^2}{\sum n_i} \right]}$$

Deoarece  $n_j$  și  $\left[ \sum \frac{\vartheta_i^2}{n_i} - \frac{(\sum \vartheta_i)^2}{\sum n_i} \right]$  întotdeauna pozitive, rezultă că semnul derivatei parțiale este dat de:

$$\varphi(x_j) = x_j \cdot (\sum \vartheta_i) - \vartheta_j$$

### a) Influența adaosului de gaz inert

$\vartheta_j = 0$      $\varphi(x_j) = x_j \cdot (\sum \vartheta_i)$     Efectul gazului inert va depinde de semnul lui  $(\sum \vartheta_i)$

- Dacă reacția are loc cu „mărire de volum”

$$\sum \vartheta_i > 0 \Rightarrow \varphi(x_i) > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \xi}{\partial n_{0j}} \right)_{p,T,n_{0i \neq j}} > 0 \Rightarrow \begin{array}{l} \text{echilibrul chimic este deplasat spre formarea de produși de} \\ \text{reacție} \end{array}$$

- Dacă reacția are loc cu „micșorare de volum”

$$\left( \sum \vartheta_i \right) < 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \xi}{\partial n_{0j}} \right)_{p,T,n_{0i \neq j}} < 0 \Rightarrow$$

adăugarea de gaz inert în amestecul de reacție deplasează echilibrul în sensul scăderii gradului de avansare

- În cazul în care  $(\sum \vartheta_i) = 0$

adaosul de gaz inert nu modifică compoziția la echilibru.

## b) Influența adaosului de reactanți

-Cazul în care  $(\sum \nu_i) = 0$

1. Dacă „j” este reactant  $\nu_j < 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \xi}{\partial n_{oj}} \right)_{p,T,n_{0i \neq j}} > 0$  adaosul de reactant conduce la echilibrul spre formarea de produși de reacție

2. Dacă „j” este produs de reacție  $\nu_j > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \xi}{\partial n_{oj}} \right)_{p,T,n_{0i \neq j}} < 0$  adaosul de reactant conduce la echilibrul spre formarea de reactanți

1. Dacă „j” este produs

$\Rightarrow \nu_j > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \xi}{\partial n_{oj}} \right)_{p,T,n_{0i \neq j}} < 0$

adaosul de produs conduce la scăderea gradului de avansare la echilibru

2. Dacă „j” este reactant

$\Rightarrow \nu_j < 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \xi}{\partial n_{oj}} \right)_{p,T,n_{0i \neq j}} > 0$

sau  $\left( \frac{\partial \xi}{\partial n_{oj}} \right)_{p,T,n_{0i \neq j}} < 0$

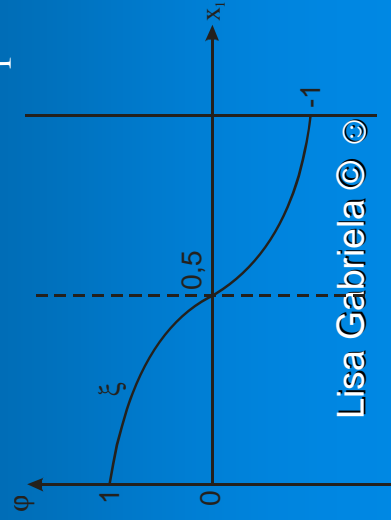
adaosul de reactant conduce la creșterea gradului de avansare la echilibru

-Cazul  $\sum \nu_i > 0$   
 $\nu_j < 0$

2. Dacă „j” este produs de reacție

$\Rightarrow \nu_j > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \xi}{\partial n_{oj}} \right)_{p,T,n_{0i \neq j}} > 0$

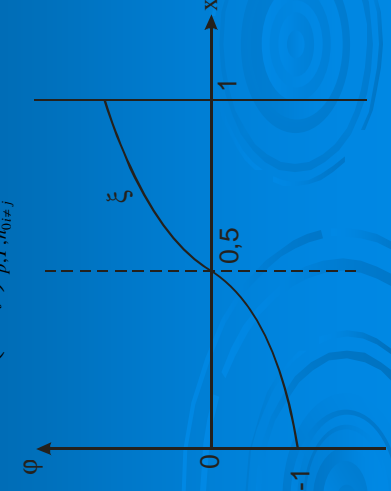
sau  $\left( \frac{\partial \xi}{\partial n_{oj}} \right)_{p,T,n_{0i \neq j}} < 0$



Exemplu:



$$(\sum \nu_i) = -2$$



Exemplu:



$$\sum \nu_i = 2$$