

Introducere

Istoria dezvoltării chimiei fizice

Bazele termodinamicii chimice

Principiul întâi al termodinamicii. Energia internă a sistemului

În cazul unui proces aciclic căldura Q , absorbită de către sistem, se consumă pentru efectuarea unui lucru A și pentru mărirea energiei interne.

$$Q = \Delta U + A$$

$\delta Q = dU + \delta A$ ----- Expresia analitică a principiului întâi al termodinamicii.

$$dQ = dU + dA$$

$dA = PdV$ ----- lucrul de dilatare

$dQ = dU + PdV$ (1) --- Expresia matematică a principiului întâi al termodinamicii, în care se efectuează numai lucrul de dilatare (comprimare).

În cazul parametrilor de stare V și T cantitatea de căldură, comunicată sistemului, se consumă la mărirea volumului și la ridicarea temperaturii.

$$dQ = l dV + C_V dT \quad (2)$$

$$T - \text{const} \quad l = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T$$

$$V - \text{const} \quad C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

l și C_V – coeficienți calorici

În cazul parametrilor de stare P și T cantitatea de căldură, comunicată sistemului, se consumă la mărirea presiunii și la ridicarea temperaturii.

$$dQ = h dP + C_P dT \quad (3)$$

Comparăm ecuațiile 1 și 2

$$dU + P dV = l dV + C_V dT \quad (4)$$

Din această expresie rezultă că energia internă este funcție de stare.

$$U = f(V, T) \quad (5)$$

Diferențiem ecuația (5)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (6)$$

După înlocuirea ecuației (6) în ecuația (4) se obține

$$\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = PdV + C_V dT \quad (7)$$

După compararea ecuației (6) cu ecuația (2), rezultă că

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = P$$

Pentru gazele ideale, din legea Gay-Lussac-Joule rezultă faptul că energia internă a gazelor nu depinde de volum și presiune, adică

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \quad \text{atunci} \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Atunci rezultă că

$$P = P$$

și ecuația (2) pentru gazele ideale se transformă în

$$dQ = PdV + C_V dT$$

Reieșind din ecuațiile (1) și (3), de sinestătător deduceți că

$$h = -V$$

Prin urmare; ecuația (3) pentru gazele ideale se transcrie

$$dQ = -V dP + C_P dT$$

iar din ecuațiile (2) și (3) – deduceți că

$$C_P - C_V = R$$

Entalpia. Legătura între variația entalpiei și energiei interne.

$dQ = dU + PdV$ (1) ---Expresia principiului întâi al termodinamicii în care se efectuează numai lucrul de dilatare.

În procesul izocor $V = \text{const}$

$$PdV = 0$$

și atunci ecuația (1) se transformă sub forma

$$dQ_V = dU$$

după integrare primim

$$Q_V = U_2 - U_1 \quad (2) \quad \text{adică} \quad Q_V = \Delta U$$

Q_V – în termodinamică

\bar{Q}_V – în termochimie

$$Q_V = -\bar{Q}_V \longrightarrow \bar{Q}_V = -\Delta U \quad (3)$$

$$dQ = dU + PdV \quad (1)$$

În procesul izobar $P = \text{const}$

$$\begin{aligned} Q_P &= U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \end{aligned} \quad (4)$$

$$H = U + PV \quad (5)$$

H – se numește entalpie și este o funcție de stare.

Din ecuația (4), luînd în considerare ecuația (5) rezultă că $Q_P = \Delta H$.

În termochimie

$$Q_P = -\bar{Q}_P \text{ sau } \bar{Q}_P = -\Delta H \quad (6)$$

Atunci ecuația (4), luînd în considerare ecuația (2), se transformă

$$Q_P = Q_V + P\Delta V \quad (7)$$

$$\text{sau } \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (8) \quad \text{în termodinamică}$$

sau în termochimie

$$\bar{Q}_P = \bar{Q}_V - P\Delta V \longrightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Dacă substanțele reactante sunt gaze ideale, atunci

$$P\Delta V = \Delta n RT \quad (9)$$

Și ecuația (8) se transformă

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT \quad (10) \quad \Delta n = \sum (n_{\text{fin}})_{\text{gaz}} - \sum (n_{\text{in}})_{\text{gaz}}$$

Dependența variației entalpiei reacției de temperatură. Ecuația lui Kirchhoff și analiza ei.

Conform ecuației (4)

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P = C_{P_2} - C_{P_1} = \Delta C_P = \sum (n C_P)_{\text{fin}} - \sum (n C_P)_{\text{in}}$$

$$\frac{d \Delta H}{dT} = \Delta C_P \quad (11) - \text{Ecuația Kirchhoff în formă diferențială}$$

Influența temperaturii asupra efectului termic se explică prin semnul valorii ΔC_P

$$1. \quad \Delta C_P > 0 \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P > 0$$

ridicarea temperaturii duce la mărirea efectului termic $\sum n C_{\text{fin}}^{\text{subst}} > \sum n C_{\text{in}}^{\text{subst}}$

$$2. \quad \Delta C_P < 0 \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P < 0$$

ridicarea temperaturii duce la micșorarea efectului termic $\sum n C_{\text{fin}}^{\text{subst}} < \sum n C_{\text{in}}^{\text{subst}}$

$$3. \quad \Delta C_P = 0 \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = 0$$

efectul termic al reacției nu depinde de temperatură $\sum n C_{\text{fin}}^{\text{subst}} = \sum n C_{\text{in}}^{\text{subst}}$

Pentru $\Delta C_P = \text{const}$

Separăm variabilele în ecuația (11) și integrăm în limitele de la 298 K pînă la T și de la ΔH_{298} la ΔH_T

$$\int_{\Delta H_{298}}^{\Delta H_T} d \Delta H = \int_{298}^T \Delta C_P dT \quad (14)$$

$$\text{După integrare obținem } \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_P (T - 298) \quad (15)$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + \text{const} - \text{integrală nedeterminată}$$

Pentru $\Delta C_P \neq \text{const}$

Dependența variației capacității calorice molare de temperatură este exprimată prin ecuația empirică

$$\Delta C_P = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \dots$$

$$\text{unde } \Delta a_0 = \sum (v_i a_{0i})_{\text{fin}} - \sum (v_i a_{0i})_{\text{in}}$$

$$\text{Notăm } \Delta a_0 = a; \quad \frac{\Delta a_1}{2} = b; \quad \frac{\Delta a_2}{3} = e \dots$$

După înlocuirea dependenței ΔC_P de T în ecuația (14) și integrare în limitele de la 298K la T și de la ΔH_{298} la ΔH_T obținem

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + a(T - 298) + b(T^2 - 298^2) + e(T^3 - 298^3) + \dots$$

Legea a doua a termodinamicii și expresia ei matematică. Entropia.

Pentru descrierea mai completă a stării sistemelor termodinamice și direcției proceselor care au loc, este utilizată în termodinamică pe larg entropia.

Pentru ciclul Carnot randamentul mașinii termice (η) se exprimă prin ecuația

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1)$$

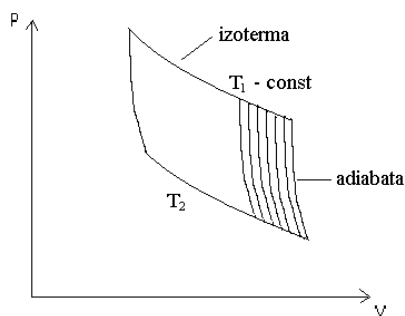
Efectuînd transformările corespunzătoare, vom obține

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \rightarrow \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (2)$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \quad \rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Pentru un ciclu Carnot cu izoterme infinit de mici ecuația (2) se va scrie

$$\frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} = 0$$



În cazul izotermelor infinit de mici, și diferența de temperatură finită ecuația se va scrie:

$$\int \frac{dQ_1}{T_1} - \int \frac{dQ_2}{T_2} = 0 \qquad \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

În procesele ireversibile

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

adică $dS > 0$ și $dS > \frac{dQ}{T}$

În caz general

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

În procesul adiabatic $dQ = 0$ (sistemă izolată)

$$dS \geq 0 \text{ sau } \Delta S \geq 0$$

În procesele ireversibile

$$\Delta S > 0 \rightarrow S_2 - S_1 > 0 \quad S_2 > S_1$$

În cazul proceselor reversibile într-un sistem izolat, $dS = 0$ adică entropia atinge o valoare maximă constantă.

Ecuțiile unite a principiului întâi și al doilea al termodinamicii

$$dQ = dU + dA \qquad TdS \geq dQ$$

$$TdS \geq dU + dA$$

$$dA \leq TdS - dU$$

$$dU \leq TdS - dA$$

Postulatul lui Planck. Valorile absolute ale entropiei

$$dS = \frac{dQ}{T} \qquad dQ = h dP + C_P dT \qquad P - \text{const} \qquad dQ = C_P dT$$

$$\int_{S_0}^{S_T} dS = \int_0^T \frac{dQ}{T} = \int_0^T C_P \frac{dT}{T}$$

$$S_0 = 0 \qquad S_T = \int_0^T C_P \frac{dT}{T}$$

$$\int_{S_{298}}^{S_T} dS = \int_{298}^T C_P \frac{dT}{T} \rightarrow S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T C_P \frac{dT}{T}$$

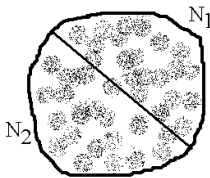
$$S_T = \int_0^{T_{top}} C_P^{sol} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{top}}{T_{top}} + \int_{T_{top}}^{T_{fierb}} C_P^L \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{fierb}} + \int_{T_{fierb}}^T C_P^g \frac{dT}{T}$$

**Probabilitatea termodinamică de stare a sistemului și legătura ei cu entropia.
Caracterul statistic al principiului al doilea al termodinamicii.**

Probabilitatea termodinamică (W)

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

A B C D



4	0
3	1
2	2
N ₁	N ₂

$$W_1 = \frac{4!}{4! 0!} = 1$$

$$0! = 1$$

$$W_2 = \frac{4!}{3! 1!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{3 \cdot 2} = 4$$

$$W_3 = \frac{4!}{2! 2!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1} = 6$$

$$S = K \ln W$$

K - o mărime constantă care reprezintă constanta Boltzmann. Entropia este o funcție a probabilității stării sistemului.

Energia Helmholtz (F) și legătura ei cu lucrul maxim util. Ecuația Gibbs-Helmholtz

Entropia este o funcție care determină posibilitatea de decurgere a unor procese spontane în sistemele izolate. Pentru sistemele închise, funcțiile similare sunt potențialele termodinamice (F și G).

Conform principiului I al termodinamicii

$$dQ = dU + PdV + dA \quad (1)$$

unde dA lucrul util

într-un proces izocor (V – const)

și luând în considerare principiul II al termodinamicii $TdS \geq dQ$ ecuația (1) devine $TdS \geq dU + dA_V$

De unde

$$dA_V \leq TdS - dU$$

După integrare și transformările respective obținem

$$A_V \leq TS_2 - TS_1 - U_2 + U_1 \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \leq (F_1 - F_2) \leq -\Delta F$$

$$\text{Notăm } F = U - TS \quad (2)$$

F – Energie liberă sau energia Helmholtz sau potențial isocor-izoterm.

TS – energia legată

$$A_V \leq -\Delta F \quad (3) \quad \text{- arată că lucrul util este micșorarea energiei libere,}$$

Ecuția principiului I al termodinamicii, luând în considerare numai lucrul de dilatare $dQ = dU + PdV$

ținând cont de principiul II al termodinamicii vom obține

$$TdS \geq dU + PdV$$

$$\text{De unde } dU \leq TdS - PdV \quad (4)$$

Diferențiem ecuația (2) și obținem

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (5)$$

Înlocuind expresia (4) în ecuația (5) obținem

$$dF \leq TdS - PdV - TdS - SdT$$

După reducere rămâne

$$dF \leq -SdT - PdV \quad (6)$$

Într-un proces isocor-izoterm ecuația se transformă $dF \leq 0$. În procesele ireversibile, F scade și atinge la echilibru o valoare minimă constantă.

Din această ecuație rezultă că

$$F = f(V, T)$$

Luăm diferențiala totală a unei funcții compuse.

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (7)$$

Comparând ecuația (6) și (7) obținem

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (9)$$

Înlocuind ecuația (8) în ecuația (2) se obține

$$F = U - TS = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (10)$$

Pentru două stări ale sistemului

$$\text{Având în vedere ecuația (3) și că } \bar{Q}_V = U_1 - U_2 = -\Delta U$$

$$\text{obținem } A_V = \bar{Q}_V + T\left(\frac{\partial A_V}{\partial T}\right)_V \quad (11)$$

$$\text{Sau } \Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \quad (12)$$

Ecuțiile (11) și (12) sunt numite ecuațiile Gibbs-Helmholtz

Energia Gibbs și legatura ei cu lucrul maxim util

Folosind ecuația (1)

$$dQ = dU + PdV + dA_v$$

de unde

$$dA_v = dQ - dU - PdV$$

luând în considerare principiul II al termodinamicii $dQ \leq TdS$ ecuația (1) devine

$$dA_v \leq TdS - dU - PdV \quad (2)$$

Integrăm

$$\begin{aligned} A_v &\leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1) \leq (U_1 - TS_1 + PV_1) - (U_2 - TS_2 + PV_2) \leq \\ &\leq (G_1 - G_2) \leq -\Delta G \end{aligned} \quad (3)$$

Notăm

$$G = U - TS + PV \quad (4) \text{ ---- Energie Gibbs sau potențial izobar-izoterm.}$$

Conform ecuației $H = U + PV$,

rezultă

$$G = H - TS \quad (5)$$

Având în vedere că $F = U - TS$ obținem

$$G = F + PV$$

Diferențiem ecuația (4)

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

Deoarece $dU = TdS - PdV$

Obținem

$$dG \leq -SdT + VdP \quad (6)$$

De aici rezultă ca $G = f(P, T)$

În condiții izobar-izoterme $dG \leq 0$. Energia Gibbs la P și T – const nu variază în procese reversibile (G – min. const.) și se micșorează în procesele ireversibile.

Diferențiem

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \quad (7)$$

Comparând ecuația (6) și (7) rezultă faptul că

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (8) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (9)$$

Înlocuind ecuația (9) în ecuația (5) obținem

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (10)$$

Pentru două stări ale sistemului

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad (11)$$

Având în vedere ecuația (3) și $\bar{Q}_p = -\Delta H$ obținem

$$A_v = \bar{Q}_p + T \left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_P \quad (12)$$

Ecuațiile (11) și (12) sunt numite ecuațiile Gibbs-Helmholtz

Funcțiile caracteristice

Funcție caracteristică este așa o funcție de stare a sistemului, prin intermediul căreia sau a derivatelor acesteia, pot fi exprimate într-o formă explicită proprietățile termodinamice ale sistemului.

$$dU \leq TdS - PdV \quad U = f(V,S)$$

$$dH \leq TdS + VdP \quad H = f(P,S)$$

$$dF \leq -SdT - PdV \quad F = f(V,T)$$

$$dG \leq -SdT + VdP \quad G = f(T,P)$$

Potențialele chimice

$$G = f(T,P,n_1, n_2, \dots n_K)$$

Diferențiem

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2,\dots,n_K} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2,\dots,n_K} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2,\dots,n_K} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1,\dots,n_K} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_K}\right)_{T,P,n_1,n_2,\dots,n_{K-1}} dn_K$$

Notăm $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,\angle n} = \mu_i$

și obținem

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_K dn_K$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

Pentru P și T – const $dG = 0$

Sistemul se află în echilibru. Prin urmare, condiția de echilibru a sistemului chimic

la P și T - const se exprimă prin ecuația $\sum \mu_i dn_i = 0$ (13)

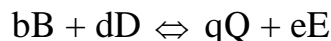
Având în vedere ecuația (13), obținem că

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,\angle n} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,\angle n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,\angle n} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,\angle n}$$

$$\angle n = n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, n_K$$

Potențialul chimic este o măsură a creșterii funcției caracteristice pentru parametrii constanți corespunzători și cantității tuturor componentelor, cu excepția cantității aceluși component care în sistem crește și care în formule se notează prin n_i .

Legea acțiunii maselor pentru echilibrele omogene și eterogene



Luând în considerare ecuația pentru starea de echilibru

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

pentru reacția dată se va scrie

$$\sum \mu_i dn_i = q\mu(Q) + e\mu(E) - b\mu(B) - d\mu(D) = 0$$

Deoarece

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

obținem

$$\begin{aligned} & q \mu^0(\text{Q}) + q RT \ln p(\text{Q}) + e \mu^0(\text{E}) + e RT \ln p(\text{E}) - b \mu^0(\text{B}) - b RT \ln p(\text{B}) - d \mu^0(\text{D}) - d \\ & RT \ln p(\text{D}) = \\ & = [q \mu^0(\text{Q}) + e \mu^0(\text{E}) - b \mu^0(\text{B}) - d \mu^0(\text{D})] + RT [\ln p^q(\text{Q}) + \ln p^e(\text{E}) - \ln p^b(\text{B}) - \\ & - \ln p^d(\text{D})] = 0 \\ & - \frac{1}{RT} [q \mu^0(\text{Q}) + e \mu^0(\text{E}) - b \mu^0(\text{B}) - d \mu^0(\text{D})] = \ln \frac{p^q(\text{Q}) \cdot p^e(\text{E})}{p^b(\text{B}) \cdot p^d(\text{D})} \end{aligned}$$

Notăm

$$\ln \frac{p^q(\text{Q}) \cdot p^e(\text{E})}{p^b(\text{B}) \cdot p^d(\text{D})} = \ln K_p$$

$$\text{și } q \mu^0(\text{Q}) + e \mu^0(\text{E}) - b \mu^0(\text{B}) - d \mu^0(\text{D}) = - RT \ln K_p$$

$$K_p = \frac{p^q(\text{Q}) \cdot p^e(\text{E})}{p^b(\text{B}) \cdot p^d(\text{D})}$$

Constanta de echilibru, care exprimă legea acțiunii maselor pentru echilibru chimic omogen.

Substanța **B** este în stare solidă, atunci

$$K_p = \frac{p^q(\text{Q}) \cdot p^e(\text{E})}{p^d(\text{D})} \text{ ---- legea acțiunii maselor pentru echilibrul eterogen}$$

Constanta echilibrului chimic și modurile de exprimare ale ei

Relația dintre presiunea parțială a gazului ideal și concentrația molară de volum

$$\text{este dată prin ecuația } P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT \quad (1)$$

Substituind în ecuația constantei de echilibru K_p , obținem

$$\frac{c^q(\text{Q}) \cdot c^e(\text{E})}{c^b(\text{B}) \cdot c^d(\text{D})} (RT)^{(q+e-b-d)} = K_p \quad (2)$$

$$\text{Notăm } \frac{c^q(\text{Q}) \cdot c^e(\text{E})}{c^b(\text{B}) \cdot c^d(\text{D})} = K_c \quad (3)$$

Atunci ecuația pentru K_p se va transforma

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n} \quad (4) \quad \text{s a u} \quad K_C = K_P (RT)^{-\Delta n} \quad (5)$$

unde $\Delta n = q + e - b - d$

La rândul său, legătura între presiunea parțială, presiunea totală și fracția molară X_i se exprimă prin relația

$$p_i = x_i P \quad (6)$$

$$\text{a t u n c i} \quad \frac{x^q(Q) \cdot x^e(E)}{x^b(B) \cdot x^d(D)} P^{(q+e-b-d)} = K_P \quad (7)$$

$$\text{N o t m} \quad \frac{x^q(Q) \cdot x^e(E)}{x^b(B) \cdot x^d(D)} = K_x \quad (8)$$

Obținem

$$K_P = K_x P^{\Delta n} \quad (9) \quad \text{s a u} \quad K_x = K_P P^{-\Delta n} \quad (10)$$

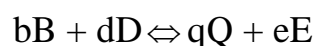
Comparând ecuațiile (4) și (9) obținem

$$K_C RT^{\Delta n} = K_x P^{\Delta n}$$

$$\text{d e u n d e} \quad K_C = K_x \left(\frac{P}{RT} \right)^{\Delta n} \quad \text{s a u} \quad K_x = K_C \left(\frac{RT}{P} \right)^{\Delta n}$$

Ecuția izotermei reacției chimice

Să analizăm reacția în stare gazoasă la P și T – const dar în condiții diferite de cele de echilibru



Variația potențialului izobar se determină prin egalitatea

$$\Delta G = \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

Folosind ecuația pentru gazul ideal

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (2)$$

obținem ecuația izotermei:

$$\Delta G = RT \left[\ln \frac{P^q(Q) \cdot P^e(E)}{P^b(B) \cdot P^d(D)} - \ln K_P \right] \quad \text{s a u} \quad \Delta G = RT \ln \Pi(P^n) - RT \ln K_P$$

Știind că $A_{T,P} = -\Delta G$

$$\text{atunci} \quad A_{T,P} = RT \left[\ln K_P - \ln \frac{P^q(Q) \cdot P^e(E)}{P^b(B) \cdot P^d(D)} \right]$$

Pentru procesele care au loc la T și V – const, ecuația izotermei ia forma

$$\Delta F = RT \left[\ln \frac{c^q(Q) \cdot c^e(E)}{c^b(B) \cdot c^d(D)} - \ln K_C \right] \quad \text{și} \quad A_{T,V} = - \Delta F$$

Analiza ecuației izotermei

Pentru $P(Q) = P(E) = P(B) = P(D) = 1$ sau $c = 1$

ecuațiile izotermei iau forma

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_P \quad \text{s a u} \quad \Delta F_{298}^0 = -RT \ln K_C$$

$$A_{T,P}^0 = RT \ln K_P \quad \text{s a u} \quad A_{T,V}^0 = RT \ln K_C$$

Dacă afinitatea chimică

$\Delta G_{298}^0 < 0$ Reacția este posibilă și decurge spontan

Dacă $\Delta G_{298}^0 = 0 \div 418 \text{ kJ/mol}$ Posibilitatea procesului este problematică

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

$\Delta G_{298}^0 > 418 \text{ kJ/mol}$ Reacția este imposibilă în condiții standarde
($P=101325 \text{ Pa}$ și $T=298 \text{ K}$ ($t=25^0\text{C}$))

Influența temperaturii asupra stării echilibrului chimic. Ecuațiile izobarei și izocorei și analiza lor

Utilizăm ecuația Gibbs - Helmholtz $\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$ (1)

și ecuația izotermei $\Delta G = RT \ln \Pi (P^n) - RT \ln K_P$ (2)

vom obține

$$\Delta H = RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT} \quad \text{s a u}$$

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4) \quad \text{ecuația izobarei}$$

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (5) \quad \text{ecuația izocorei}$$

Analiza ecuației (4) și în mod similar a ecuației (5)

1. Dacă $\Delta H > 0$ atunci $\frac{d \ln K_P}{dT} > 0$

adică, la creșterea temperaturii constanta de echilibru a reacției endoterme întotdeauna se mărește, echilibrul se deplasează în sensul reacției endoterme

2. Dacă $\Delta H < 0$ atunci $\frac{d \ln K_P}{dT} < 0$

adică, la mărirea temperaturii echilibrul se deplasează în sensul reacției endoterme

3. Dacă $\Delta H = 0$

reacția nu este însoțită de efect termic, atunci $d \ln K_p / dT = 0$, deci K_p nu depinde de temperatură

Exprimarea constantei de echilibru ca funcție de temperatură

a) când $\Delta H = \text{const}$

Folosind ecuația izobarei

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

separăm variabilele și integrăm în limitele de la T_1 până la T_2 și obținem

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{de unde } \ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

b) $\Delta H = f(T)$

$$\text{Având în vedere ecuația Kirchhoff } \Delta H_T = \Delta H_0 + aT + bT^2 + eT^3$$

și înlocuind în ecuația izobarei, vom obține

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{a}{RT} + \frac{b}{R} + \frac{eT}{R}$$

Separăm variabilele

$$d \ln K = \frac{\Delta H_0}{RT^2} dT + \frac{a}{RT} dT + \frac{b}{R} dT + \frac{eT}{R} dT$$

$$\text{Integrăm, având în vedere faptul că } \int X^n dX = \frac{X^{n+1}}{n+1} + \text{const}$$

Dupa integrare se obține

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{a}{R} \ln T + \frac{b}{R} T + \frac{1}{2} \frac{e}{R} T^2 + \text{const}$$

De sinestătător de integrat în limitele de la 298 K la T.

Calculul constantei echilibrului chimic prin intermediul entropiei standard și entalpiei de formare a componentelor reacției

Folosind ecuația izotermei în condiții standarde

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_p \quad (1) \quad \Delta F_{298}^0 = -RT \ln K_c$$

$$G = H - TS$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0 \quad (2)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{298}^0}{RT} \quad (T = 298 \text{ K}) \quad (3)$$

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (n \Delta H_{298}^0)_{\text{fin}} - \sum (n \Delta H_{298}^0)_{\text{in}} \quad (4)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n S_{298}^0)_{\text{fin}} - \sum (n S_{298}^0)_{\text{in}} \quad (5)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}^0}{298 \cdot R} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} \quad (6)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0 \quad (7)$$

$$\text{ecuația Kirchhoff} \quad \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT \quad (8)$$

Având în vedere expresia matematică a principiului doi al termodinamicii $\Delta H = T\Delta S$, vom obține

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT \quad (9)$$

Înlocuind ecuațiile (8) și (9) în ecuația (7) obținem

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT \quad (10)$$

Analizăm ecuația (10)

$$1. \quad \Delta C_p = 0 = \sum (v C_p)_{\text{fin}} - \sum (v C_p)_{\text{in}}$$

Atunci ecuația (10) devine

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (6)$$

$$\text{Ecuația izotermei la temperatura } T \quad \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (11)$$

Având în vedere ecuația (11) ecuația (7) este scrisă

$$RT \ln K_p = -\Delta H_{298}^0 + T \Delta S_{298}^0$$

De unde

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R}$$

$$2. \Delta C_p = \text{const} \neq 0$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \left[(T - 298) - T \ln \frac{T}{298} \right]$$

Când se efectuează un calcul exact se ia în considerare dependența $\Delta C_p = f(T)$

Transformări și echilibre de fază. Ecuația Clausius – Clapeyron și aplicarea ei la procesele de evaporare, sublimare și topire

Pentru orice transformare de echilibru a substanței dintr-o fază (1) în alta (2), folosind ecuația variației potențialului izobar și pentru fiecare fază poate fi scris

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dP \quad (1)$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dP \quad (2)$$

La trecerea substanței dintr-o fază în alta masa acesteia nu se schimbă, lucrul util nu se efectuează și atunci

$$dG = dG_1 + dG_2 = 0 \quad \text{sau} \quad dG_1 = dG_2 \quad (3)$$

Având în vedere ecuațiile (1) și (2), ecuația (3) devine

$$-S_1 dT + V_1 dP = -S_2 dT + V_2 dP$$

De unde

$$\frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{dP}{dT} \quad V_2 - V_1 = \Delta V \quad \text{și} \quad S_2 - S_1 = \Delta S \quad \text{și} \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\text{Atunci} \quad \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} = \frac{dP}{dT} \quad \text{de unde} \quad \Delta H = T \frac{dP}{dT} \Delta V \quad (4) \quad \dots$$

Această expresie este numită ecuația Clausius - Clapeyron.

Folosim ecuația (4) pentru procesul de vaporizare

$$\Delta H_{\text{vap}} = T \frac{dP}{dT} (V_{\text{vap}} - V_{\text{lich}});$$

Având în vedere că $V_{\text{vap}} \gg V_{\text{lich}}$ vom obține:

$$\Delta H_{\text{vap}} = T \frac{dP}{dT} V_{\text{vap}}.$$

Având în vedere ecuația Clapeyron-Mendeleev

$$PV = RT \quad \Rightarrow \quad V = \frac{RT}{P} \quad \text{obținem}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = \frac{RT^2}{dT} \frac{dP}{P} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT}$$

După separarea variabilelor și integrare se obține

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Folosind ecuația (4) pentru procesul de sublimare se obține

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{subl}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

Folosind ecuația (4) pentru procesul de topire se obține

$$\Delta H_{\text{top}} = T \frac{dP}{dT} (V_{\text{lich}} - V_{\text{solid}}); \quad (V_{\text{lich}} - V_{\text{solid}}) > 0 \quad \Delta H_{\text{top}} > 0$$

Atunci

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_{lich} - V_{solid})}{\Delta H_{top}} \quad \frac{dT}{dP} > 0 ;$$

adică, cu mărirea presiunii crește temperatura de topire. Pentru H₂O, Ag, bismut, galiu, germaniu procesul de topire este însoțit de micșorarea volumului și mărirea presiunii cauzează micșorarea temperaturii de topire.

Regula fazelor lui Gibbs



k – componenta

f – faza

Pentru sistemul nostru variabile sunt temperatura, presiunea și concentrația, adică, parametrii de stare - (P, T, C). Pentru un sistem alcătuit din (k), componenți și (f) faze numărul total de variabile este f(k - 1) + 2 (necunoscute). Având în vedere condițiile de echilibru termodinamic în sistemele eterogene, și anume egalitatea potențialelor chimice a oricărui component în fiecare fază, rezultă

$$\mu_1^1 = \mu_1^2; \mu_1^1 = \mu_1^3; \mu_1^1 = \mu_1^4 \dots \mu_1^1 = \mu_1^f; (f - 1) \text{ ecuații}$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2; \mu_2^1 = \mu_2^3; \mu_2^1 = \mu_2^4 \dots \mu_2^1 = \mu_2^f; (f - 1) \text{ ecuații}$$

.....

$$\mu_k^1 = \mu_k^2; \mu_k^1 = \mu_k^3; \mu_k^1 = \mu_k^4 \dots \mu_k^1 = \mu_k^f; (f - 1) \text{ ecuații}$$

Numărul de ecuații k(f - 1)

Numărul gradelor de libertate vom găsi prin diferența dintre numărul total de variabile și numărul de ecuații care le leagă

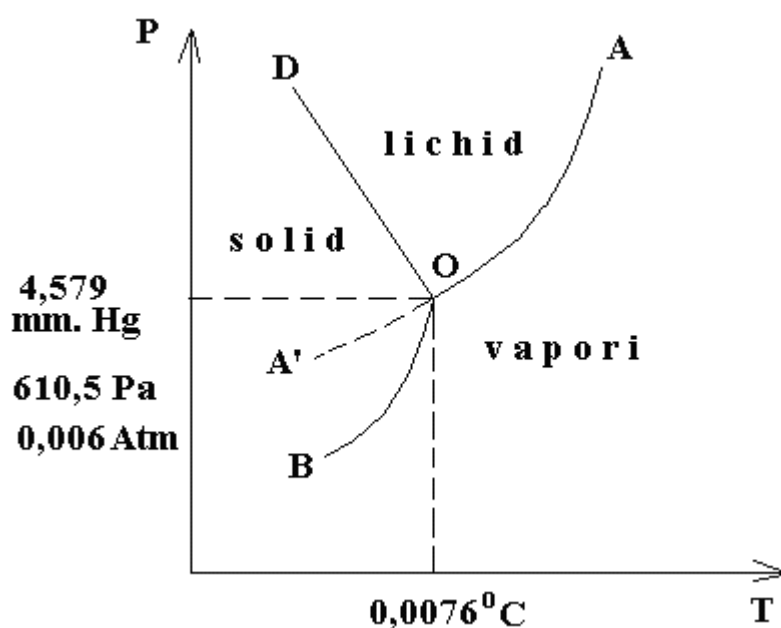
$$l = [f(k - 1) + 2] - k(f - 1) = fk - f + 2 - fk + k$$

$$l = k - f + 2; \quad \text{Regula fazelor lui Gibbs}$$

$$f \leq k + 2$$

Numărul de faze a unui sistem eterogen la echilibru este egal sau mai mic decât numărul de componente plus doi.

Diagrama de fază a sistemului monocomponent



Ecuatiile Clausius - Clapeyron pentru transformările de fază

$$OA \quad - \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T(V_G - V_L)}$$

$$OD \quad - \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{top}}{T(V_L - V_S)}$$

$$OB \quad - \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{subl}}{T(V_G - V_S)}$$

În punctul O avem un component, 3 faze (solid, lichid, vapori), numărul gradelor de libertate este zero, sistemul este nonvariant (invariant)

$$l = 1 - 3 + 2 = 0$$

Odată cu mărirea temperaturii din punctul O dispăre gheața, vor rămîne două faze, apă și vapori.

Curba OA $l = 1$, sistem monovariant

$$l = 1 - 2 + 2 = 1 \quad P = f(T)$$

Pe măsură ce temperatura scade din punctul O faza lichidă dispăre.

Curba OB $l = 1$

$$l = 1 - 2 + 2 = 1 \quad P = f(T)$$

cu mărirea presiunii dispar vaporii, sistemul este bifazic (solid și lichid), $l = 1$
(sistem monovariant)

$$l = 1 - 2 + 2 = 1 \quad T = f(P)$$

În zonele dintrte curbe – lichid, solid și vapori

$$l = 1 - 1 + 2 = 2 \quad \text{sistem bivariant}$$

Diagrama de topire a sistemii bicomponente

Pentru sistemele cu solubilitate nelimitată a componentilor în stare lichidă și insolubilitate reciprocă în stare solidă, și care nu formează compuși chimici între ei.

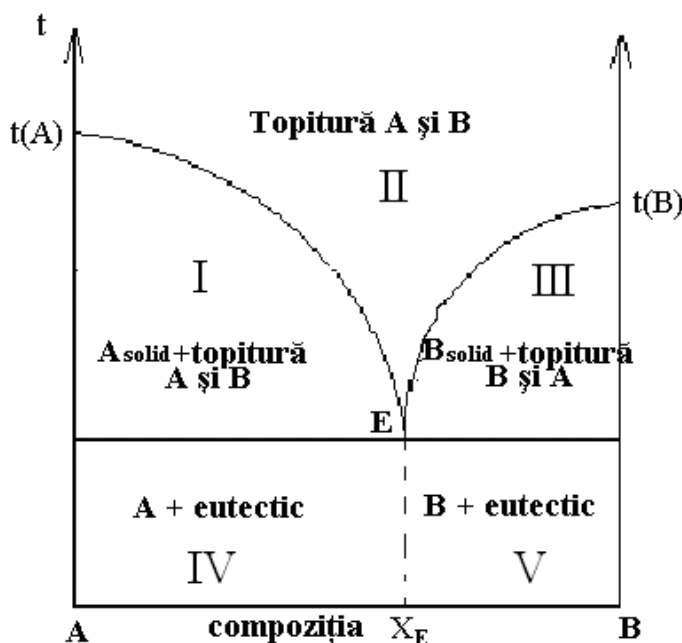


Fig.1

În acest caz, avem un sistem condensat, în care se neglijează presiunea ca parametru și vaporii ca fază și atunci

$$l = k - f + 1 \quad \text{adică} \quad f \leq k + 1$$

$$\hat{\text{În domeniul I}} \quad l = 2 - 2 + 1 = 1$$

$$\hat{\text{În domeniul II}} \quad l = 2 - 1 + 1 = 2$$

$$\hat{\text{În domeniul III}} \quad l = 2 - 2 + 1 = 1$$

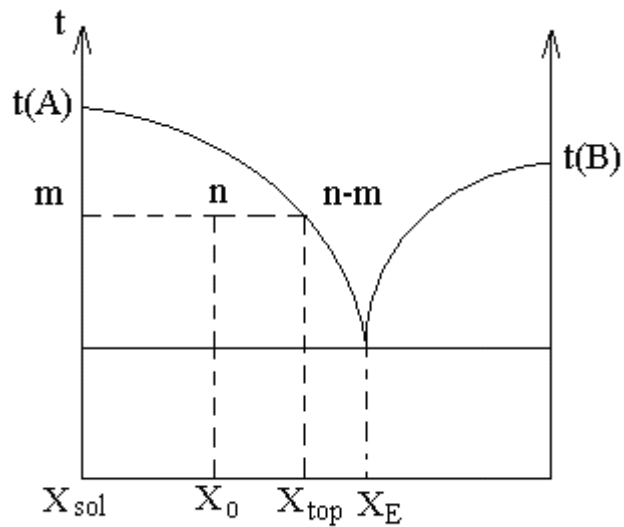
$$\hat{\text{În domeniul IV}} \quad l = 2 - 2 + 1 = 1$$

$$\hat{\text{În domeniul V}} \quad l = 2 - 2 + 1 = 1$$

În punctul eutectic E, avem trei faze: două solide (A_{solid} și B_{solid}) și topitură de A și B.

$$l = 2 - 3 + 1 = 0 \quad \text{sistem nonvariant}$$

Regula pârghiei



n – cantitatea sumară a componentilor A și B

m – cantitatea A_{solid}

$(n-m)$ – cantitatea A și B în topitură

X – fracția molară

Având în vedere bilanțul material al substanțelor A sau B, vom scrie

$$m_0 = m_{\text{solid}} + m_{\text{top}}$$

$$n x_0 = m x_{\text{solid}} + (n - m) x_{\text{top}}$$

$$n x_0 = m x_s + n x_t - m x_t$$

Determinăm m apoi $(n - m)$

$$m = \frac{n(x_0 - x_t)}{x_s - x_t};$$

$$n - m = n \left(1 - \frac{x_0 - x_t}{x_s - x_t} \right);$$

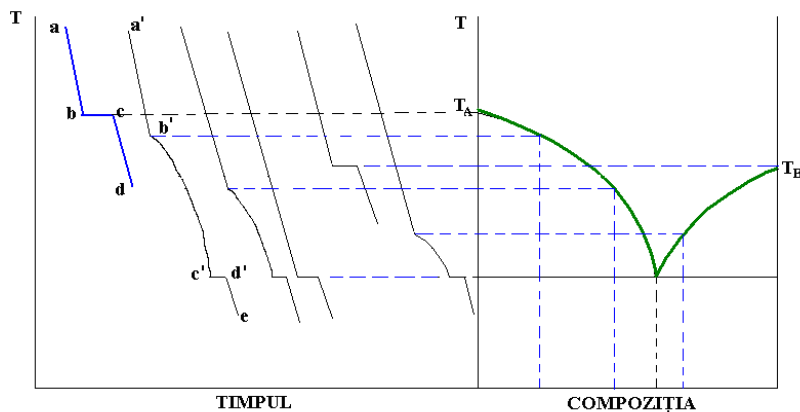
După transformările respective vom obține

$$n - m = n \frac{x_s - x_t - x_0 + x_t}{x_s - x_t} = n \frac{x_s - x_0}{x_s - x_t};$$

Luând raportul dintre m și $(n - m)$, obținem ecuația care exprimă regula pârghiei

$$\frac{m}{n - m} = \frac{x_0 - x_t}{x_s - x_0}$$

Analiza termică



Soluțiile ideale ale lichidului în lichid. Legea lui Raoult.

Avem două lichide A și B

$P^0(A)$ -- presiunea vaporilor saturați ai componentului A deasupra componentului pur A

$P^0(B)$ -- presiunea vaporilor saturați ai componentului B deasupra componentului pur B

După amestecarea componentelor A și B avem

$P(A)$ – presiunea parțială a vaporilor componente A deasupra soluției care este mai mică decât $P^0(A)$

$P^0(A) - P(A)$ - micșorarea presiunii de vapori a componentului A deasupra

soluției care conține componentul B

Analogic pentru B

$P^0(B) - P(B)$ - micșorarea presiunii de vapori a componentului B deasupra

soluției care conține componentul A

$$\frac{P^0(A) - P(A)}{P^0(A)} = X(B) \quad (1) \quad \text{micșorarea relativă a tensiunii de}$$

vapori a componentului A deasupra soluției este egală cu fracția molară a componentului (B)

$$\frac{P^0(B) - P(B)}{P^0(B)} = X(A) \quad (2) \quad \text{micșorarea relativă a tensiunii de}$$

vapori a componentului B deasupra soluției este egală cu fracția molară a componentului (A)

$$X(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)} \quad (3) \quad \text{Expresiile pentru fracțiile molare ale}$$

componentelor A și B

$$X(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)} \quad (4)$$

Din ecuația (1) rezultă

$$1 - \frac{P(A)}{P^0(A)} = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)} \quad \text{s a u} \quad \frac{P(A)}{P^0(A)} = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)} = X(A)$$

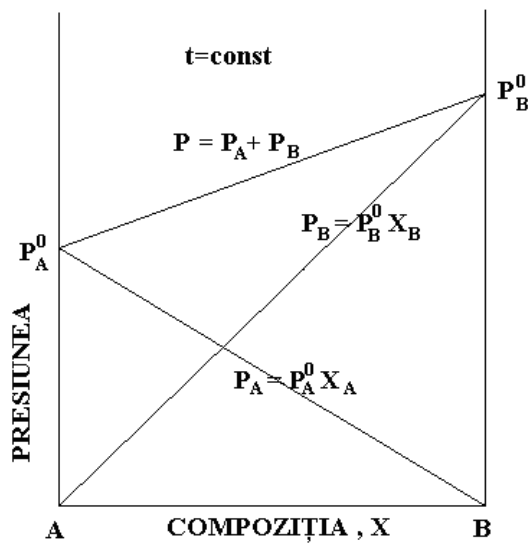
De unde

$P(A) = P^0(A) \cdot X(A)$ --- expresia matematică a legea lui Raoult

Analogic din ecuația (2) rezultă

$$P(B) = P^0(B) \cdot X(B)$$

Dependența presiunii totale de vapori deasupra soluției de compoziția soluției



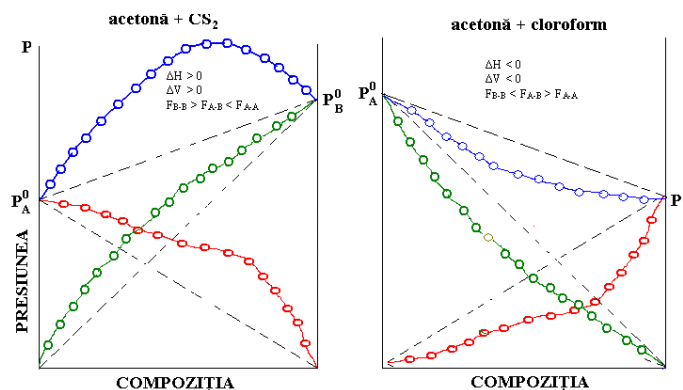
Presiunea totală de vapori deasupra soluției care conține componentii A și B

$$P = P(A) + P(B) = P^0(A) X(A) + P^0(B) X(B)$$

Luând în considerație că $X(A) + X(B) = 1$ de unde $X(A) = 1 - X(B)$

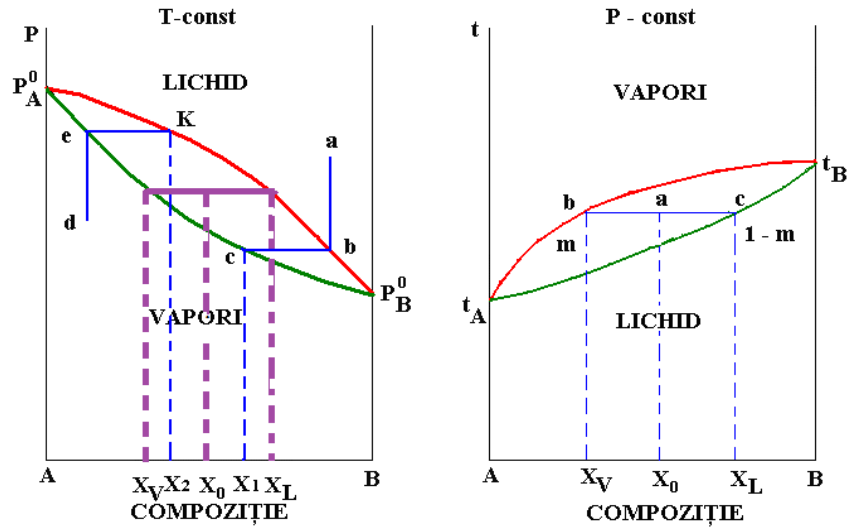
obținem $P = P^0(A) + X(B)[P^0(B) - P^0(A)]$ Ecuația unei drepte

Abaterile pozitive și negative de la legea lui Raoult



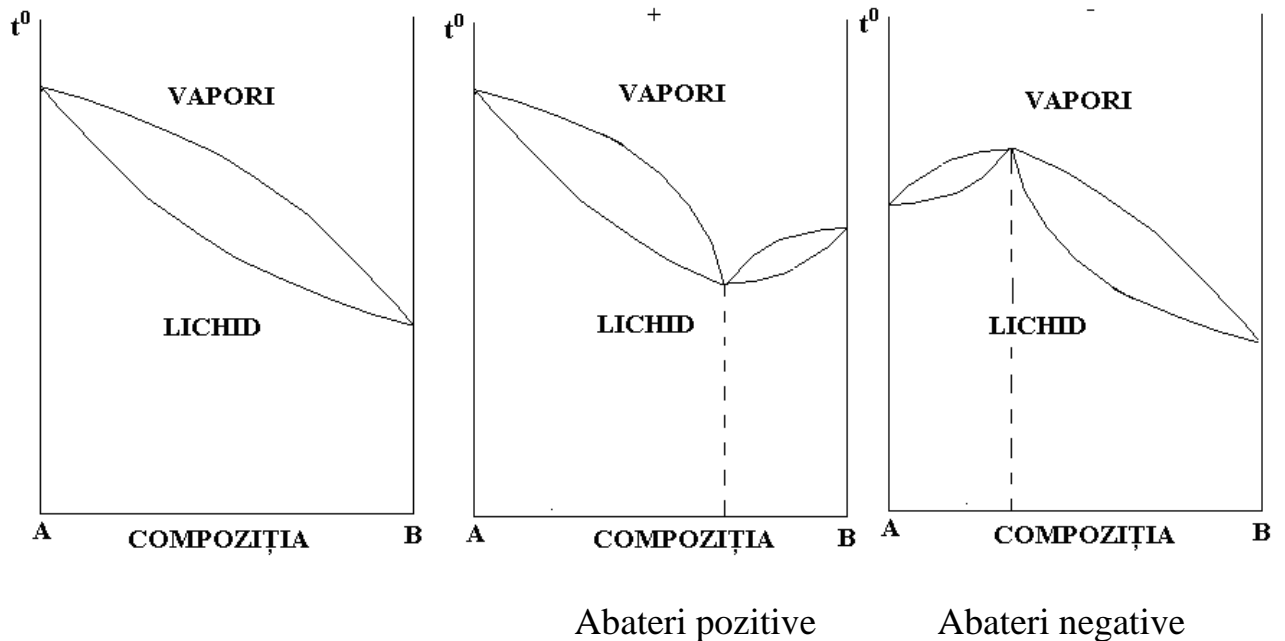
Diagramele: compoziția soluției – presiunea de vapori și compoziția soluției – temperatura de fierbere

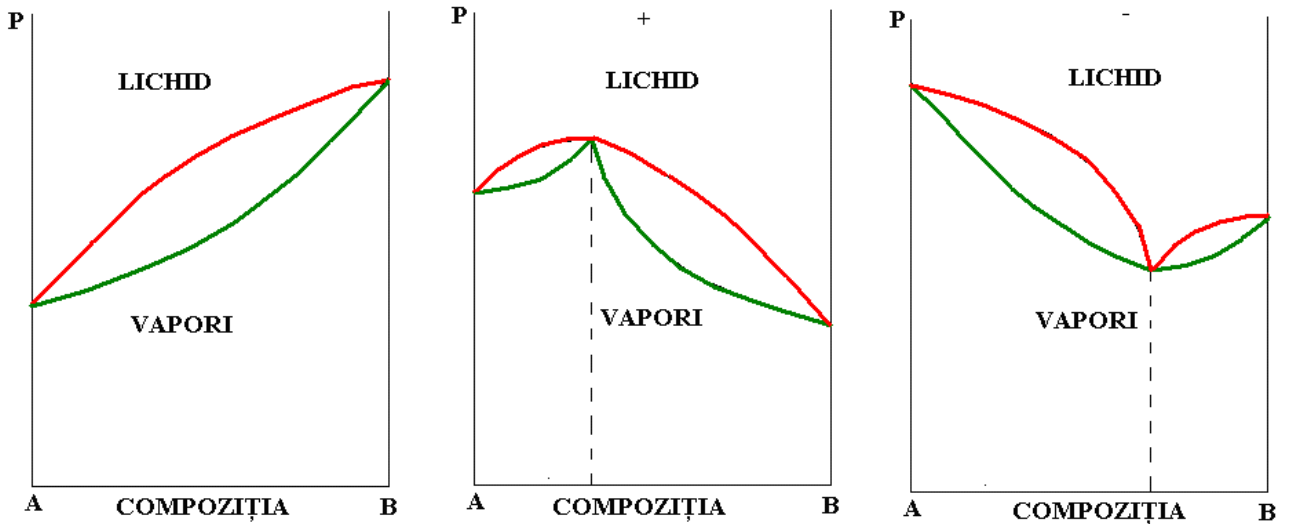
În cazul când ambii componenți ai soluției în stare pură sunt volatili, atunci vaporii va conține ambii componenți. Cu toate acestea, conținutul relativ al componenților în vapori, în cazul general, va fi diferit de conținutul relativ al lor în soluție.



De sinestătător deduceți regula pârghiei.

Legile lui Conovalov

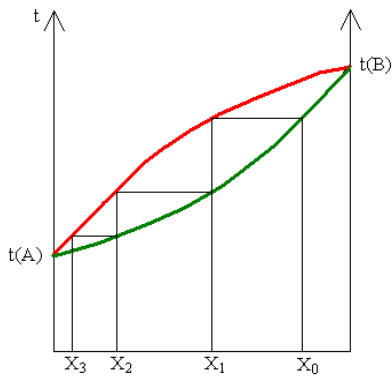




Abateri pozitive

Abateri negative

Distilarea și rectificarea



Distilarea cu vapori de apă (Antrenarea cu vapori)

Dacă lichidele sunt reciproc insolubile, atunci pentru orice compoziție a amestecului presiunile parțiale ale fiecărui component deasupra amestecului sunt egale cu presiunile de vapori a componentelor în stare pură, la aceeași temperatură.

Presiunea sumară a vaporilor deasupra amestecului din două lichide reciproc insolubile este egală cu suma presiunilor vaporilor componentelor puri.

$$P_{\text{sum}} = P^0(\text{A}) + P^0(\text{B})$$

La distilarea a două lichide reciproc insolubile A și B, cantitatea relativă a acestora în faza de vapori se determina prin relația

$$\frac{n(\text{A})}{n(\text{B})} = \frac{P^0(\text{A})}{P^0(\text{B})}$$

Deoarece

$$n(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{M(\text{A})} \quad \text{și} \quad n(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})}$$

Atunci

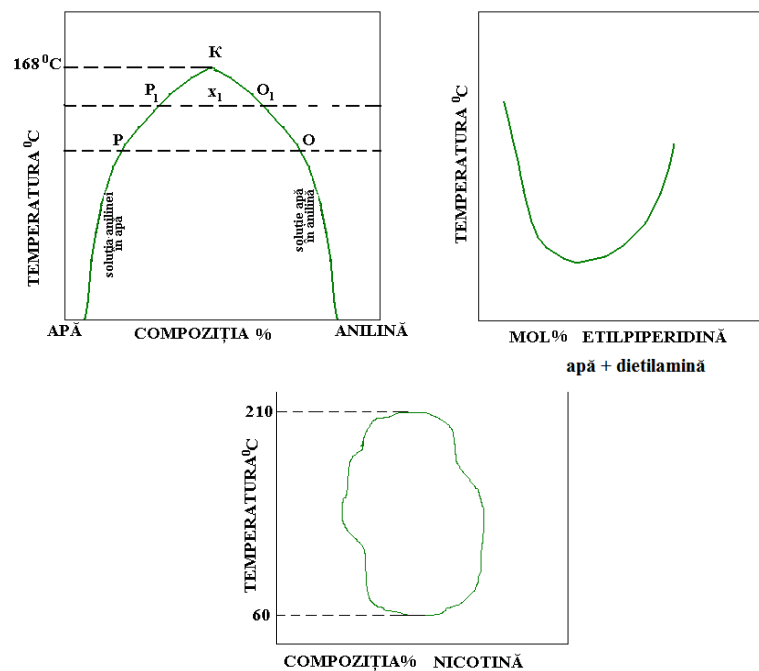
$$\frac{P^0(A)}{P^0(B)} = \frac{m(A) \cdot M(B)}{m(B) \cdot M(A)} \quad \text{s a u} \quad \frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M(A) \cdot P^0(A)}{M(B) \cdot P^0(B)}$$

Dacă unul dintre componenți este apa, atunci $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$ și

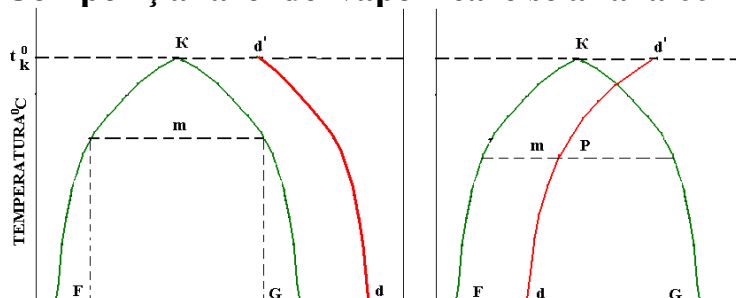
$$\frac{m(A)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{M(A) \cdot P^0(A)}{18 \cdot P^0(B)}$$

Partea stângă a ecuației descrie consumul vaporilor de apă pentru distilarea unei unități de masă de substanță A, **adică coeficientul de consum al vaporilor**

Solubilitatea reciprocă a lichidelor.



Compoziția fazei de vapori care se află la echilibru cu două faze lichide



Coeficientul de distribuire. Legea repartiției

Dacă în sistemul alcătuit din doi componenți care conține două straturi lichide la echilibru, se introduce o cantitate mică de-al treilea component, atunci după stabilirea echilibrului al treilea component se va distribui diferit în ambele faze.

Cu mărirea cantității celui de-al treilea component, se mărește proporțional concentrația sa în ambele faze.

Nernst a arătat că, dacă a treia substanță are una și aceeași masă moleculară în ambii solvenți, ea este distribuită între cele două straturi, astfel încât raportul dintre concentrațiile substanței adăugate este constant la diferite concentrații, la temperatură constantă (legea de repartiție).

$$\frac{C_{I_2}^{CS_2}}{C_{I_2}^{H_2O}} = \frac{C_1}{C_1'} = \frac{C_2}{C_2'} = \frac{C_3}{C_3'} = \dots = K \quad (1) \quad \text{Coeficientul de distribuire.}$$

În cazul distribuției CH_3COOH și acidului benzoic între apă și benzen ecuația poate fi scrisă

$$K = \frac{\sqrt{C_{CH_3COOH}^{benzen}}}{C_{CH_3COOH}^{apa}} \quad (2) \quad \text{sau} \quad K = \frac{(C_a^b)^n}{C_a^a} \quad \text{unde} \quad n = \frac{M_a^a}{M_a^b} = \frac{1}{2}$$

Extracția

Dacă în volumul V_B – ce conține m_0 substanță dizolvată (I_2), se adaugă apă cu volumul V_A atunci după stabilirea echilibrului admitem că în benzen va rămâne m_1 (I_2), iar în apă va trece $m_0(I_2) - m_1(I_2)$

Atunci concentrația I_2 în benzen se exprimă

$$C_{I_2}^B = \frac{m_1}{V_B}$$

Iar concentrația I_2 în apă va fi

$$C_{I_2}^A = \frac{m_0 - m_1}{V_A}$$

Coeficientul de distribuție

$$K = \frac{C_{I_2}^B}{C_{I_2}^A} = \frac{m_1 \cdot V_A}{V_B (m_0 - m_1)}$$

De unde

$$KV_B m_0 - KV_B m_1 = m_1 V_A$$

Prin urmare masa I_2 rămasă în benzen după prima extracție va fi

$$m_1 = m_0 \frac{KV_B}{KV_B + V_A}$$

Masa I_2 extras în rezultatul primei extracții se exprimă prin ecuația

$$m_{\text{extr}} = m_0 - m_1 = m_0 \left[1 - \frac{KV_B}{KV_B + V_A} \right]$$

După extracția a doua concentrațiile se vor exprima

$$C_{I_2}^B = \frac{m_2}{V_B} \qquad C_{I_2}^A = \frac{m_1 - m_2}{V_A}$$

Substituind în $K = \frac{C_{I_2}^B}{C_{I_2}^A}$, primim

$$m_2 = m_1 \frac{KV_B}{KV_B + V_A} = m_0 \left(\frac{KV_B}{KV_B + V_A} \right)^2 \quad \text{\textit{\textcircled{a}}.a.m.d}$$

Masa extrasă I_2 după extracția a doua

$$m_{\text{extr}} = m_1 - m_1 \left[\frac{KV_B}{KV_B + V_A} \right] = m_1 \left[1 - \frac{KV_B}{KV_B + V_A} \right]$$

Masa extrasă de I_2 în rezultatul ambelor extracții

$$m_{\text{extr}} = m_0 - m_2 = m_0 - m_0 \left(\frac{KV_B}{KV_B + V_A} \right)^2 = m_0 \left[1 - \left(\frac{KV_B}{KV_B + V_A} \right)^2 \right]$$

Masa I_2 rămas în benzen după efectuarea a n extracții

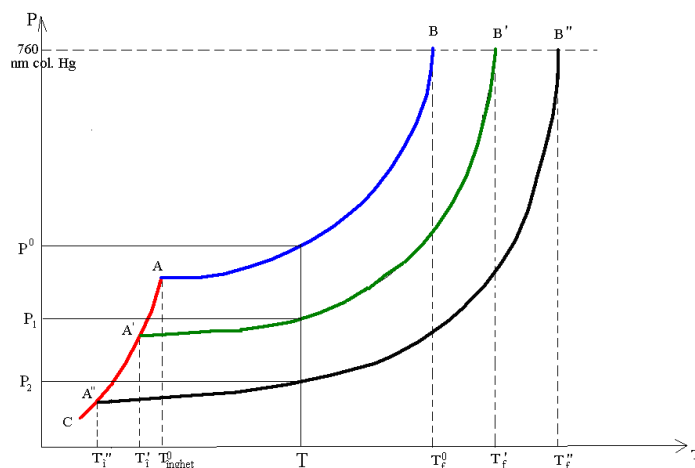
$$m_n = m_0 \left(\frac{KV_B}{KV_B + V_A} \right)^n$$

Masa I_2 extrasă în apă în rezultatul tuturor n extracții

$$m_{\text{extr}} = m_0 - m_n = m_0 \left[1 - \left(\frac{KV_B}{KV_B + V_A} \right)^n \right]$$

Coborîrea temperaturii de îngheț a soluțiilor

Experiența demonstrează că soluțiile îngheață la o temperatură mai joasă decât solventul pur. Aceasta se explică prin micșorarea presiunii de vapori deasupra soluției.



Micșorarea temperaturii de îngheț a soluției

$$\Delta T_{\text{îng}} = T_{\text{îng}}^{\text{solv}} - T_{\text{îng}}^{\text{soluție}} = T_{\text{îng}}^0 - T_{\text{îng}}'$$

Micșorarea temperaturii de îngheț este direct proporțională cu concentrația molară.

$$\Delta T_{\text{îng}} = K \cdot c_m(B) = K \frac{g(B)}{M(B)} \quad (1)$$

Unde

K – constanta crioscopică

c_m – concentrația molară a soluției

$g(B)$ – masa substanței B care se găsește în 1000 g de solvent (A)

$M(B)$ – masa moleculară a substanței dizolvate

$$g(B) \text{-----} 1000 \text{ } \Gamma \text{ } A$$

masa substanței B *masa substanței A*

$m(B)$ ----- $m(A)$

De unde

$$g(B) = \frac{m(B)}{m(A)} 1000 \quad (2)$$

După înlocuirea ecuației (2) în ecuația (1) se obține

$$\Delta T_{\text{îng}} = K \frac{m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot M(B)} \quad (3)$$

Din ecuația (3) rezultă

$$M(B) = K \frac{m(B) 1000}{m(A) \cdot \Delta T_{\text{îng}}} \quad (4)$$

$$K = \frac{R T_{\text{îng}}^2 (A)}{l_{\text{top}} (A) \cdot 1000} = \frac{R T_{\text{îng}}^2 (A) \cdot M(A)}{\Delta H_{\text{top}} (A) \cdot 1000}$$

Unde

l_{top} – căldura specifică de topire a solventului în stare solidă

$T_{\text{îng}}$ – temperatura de îngheț a solventului

ΔH_{top} – căldura molară de topire a solventului

$M(A)$ – masa molară a solventului (A)

Pentru electroliții slabi

α – gradul de disociere

N – numărul total de molecule de substanță dizolvată

n – numărul moleculelor disociate ale substanței dizolvate

$N - n$ – numărul moleculelor nedisociate

v – numărul de ioni în care disociază o moleculă

$n \cdot v$ – numărul de ioni ce se obțin la disocierea a n molecule

$N - n + n \cdot v = N + n(v - 1)$ – numărul total de particule din soluție (molecule + ioni)

i – coeficientul izotonic, arată de câte ori numărul de particule este mai mare decât numărul de molecule ale substanței dizolvate

$$i = \frac{N + n(v - 1)}{N} = 1 + \frac{n}{N}(v - 1) = 1 + \alpha(v - 1)$$

Ecuția pentru electroliții slabi

$$\Delta T_{\text{îng}} = i K \cdot c_m(B) = i K \frac{m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot M(B)}$$

$$i = \frac{M_{\text{teor}}}{M_{\text{exp}}} = \frac{\Delta T_{\text{exp}}}{\Delta T_{\text{teor}}}$$

Creșterea temperaturii de fierbere a soluțiilor

Experiența arată că soluțiile fierb la temperaturi mai mari decât solvenții puri. Creșterea temperaturii de fierbere a soluțiilor este direct proporțională cu concentrația molală a acestora.

$$\Delta T_{\text{fierb}} = E \cdot c_m = E \frac{m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot M(B)} \quad (1)$$

de unde

$$M(B) = E \frac{m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot \Delta T_{\text{fierb}}} \quad (2)$$

Unde

E – constanta ebulioscopică care se exprimă prin ecuația

$$E = \frac{R T_{\text{fierb}}^2(A)}{l_{\text{vap}}(A) \cdot 1000} = \frac{R T_{\text{fierb}}^2(A) \cdot M(A)}{H_{\text{vap}}(A) \cdot 1000} \quad (3)$$

$$\Delta T_{\text{fierb}} = i E \cdot c_m = i E \frac{m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot M(B)}$$

Unde

l_{vap} – căldura specifică de vaporizare a solventului (A)

ΔH_{vap} – căldura molară de vaporizare a solventului (A)

Presiunea osmotică

Ecuția van t Hoff

$$\pi = c R T = \frac{n(B)}{V} R T = \frac{m(B)}{V_{(\text{litri})}} \cdot \frac{R T}{M(B)} = \frac{m(B) \cdot 1000}{V_{(\text{ml})} M(B)} R T$$

Unde c – concentrația molară

$$\pi = c_m R T = \frac{m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot M(B)} R T$$

c_m – concentrația molală

$$\pi = i c_m R T \quad i = \frac{\pi_{\text{exp}}}{\pi_{\text{teor}}} = \frac{\pi_{\text{exp}}}{c R T} > 1$$

$$\pi_{\text{exp}} = i c R T$$

Coefficientul osmotic pentru electroliții tari

$$f = \frac{\pi_{\text{exp}}}{\pi_{\text{teor}}} = \frac{i c R T}{v c R T} = \frac{i}{v} < 1$$

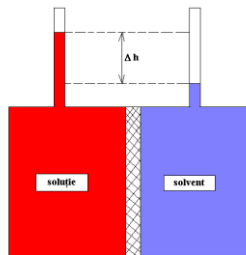
$$i = 1 + \alpha(v - 1)$$

$$i = 1 + 1(2 - 1) = 2$$

$$i = 1 + 1(3 - 1) = 3$$

$$i = 1 + 1(4 - 1) = 4$$

$$\text{Adică } i = v$$



Legătura reciprocă între proprietățile coligative ale soluțiilor

Ecuția van 't Hoff

$$\pi = c_m R T \quad (1) \quad \Delta T_{\text{ing}} = K c_m \quad \text{de unde} \quad c_m = \frac{\Delta T_{\text{ing}}}{K} \quad (2)$$

Expresia (2) înlocuim în ecuația (1)

$$1. \quad \pi = \frac{\Delta T_{\text{ing}}}{K} R T$$

$$2. \quad \pi = \frac{\Delta T_{\text{fierb}}}{E} R T$$

$$3. \text{ Legătura între } \Delta T_{\text{ing}} \text{ și } \frac{P^0(A) - P(A)}{P^0(A)}$$

$$\Delta T_{\text{ing}} = K \frac{m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot M(B)} \quad \text{Notam} \quad D = \frac{m(B)}{m(A) \cdot M(B)} \quad (3)$$

$$\text{Atunci } \Delta T_{\text{ing}} = K \cdot D \cdot 1000 \quad \text{de unde} \quad D = \frac{\Delta T_{\text{ing}}}{K \cdot 1000} \quad (4)$$

Pentru $n(B) \ll n(A)$

Ecuția legii lui Raoult

$$\frac{P^0(A) - P(A)}{P^0(A)} = X(B) = \frac{n(B)}{n(B) + n(A)} = \frac{n(B)}{n(A)} = \frac{m(B) \cdot M(A)}{M(B) \cdot m(A)} = D \cdot M(A) \quad (5)$$

Având în vedere ecuația (3) și (4) obținem

$$\frac{P^0(A) - P(A)}{P^0(A)} = D \cdot M(A) = \frac{\Delta T_{\text{ing}} M(A)}{K \cdot 1000}$$

De dedus de sinestătător

$$4. \frac{P^0(A) - P(A)}{P^0(A)} = \frac{\Delta T_{fierb} M(A)}{E \cdot 1000}$$

$$5. \frac{P^0(A) - P(A)}{P^0(A)} = \frac{\pi \cdot M(A)}{10^3 R T}$$

Dacă $n(B) \sim n(A)$

$$6. \frac{P^0(A) - P(A)}{P^0(A)} = \frac{\Delta T_{ing} M(A)}{10^3 K + \Delta T_{ing} M(A)}$$

$$7. \frac{P^0(A) - P(A)}{P^0(A)} = \frac{\Delta T_{fierb} M(A)}{10^3 E + \Delta T_{fierb} M(A)}$$

$$8. \frac{P^0(A) - P(A)}{P^0(A)} = \frac{\pi \cdot M(A)}{10^3 R T + \pi \cdot M(A)}$$

$$9. \Delta T_{ing} = K \frac{\Delta T_{fierb}}{E}$$

Electrochimia

Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți. Conductibilitatea electrică specifică

Ca măsură a conductibilității electrice a soluțiilor servește cantitatea de electricitate care trece prin soluția unui electrolit într-o unitate de timp la valoarea forței electromotoare egală cu o unitate.

Conductibilitatea electrică este capacitatea substanței de a conduce curentul electric. Conductibilitatea electrică (L) reprezintă mărimea inversă rezistenței conductorului (R).

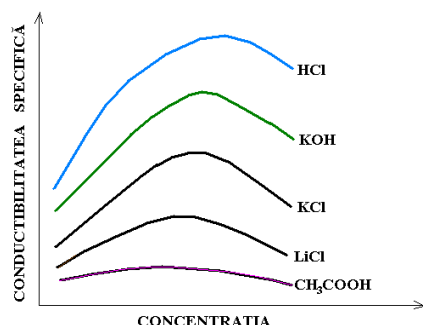
$$L = \frac{1}{R}$$

Rezistența conductorului (R) depinde de lungimea conductorului, suprafața transversală și rezistivitate.

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad \text{de unde} \quad L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \frac{S}{l} \quad \text{sau} \quad R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}$$

$$[\chi] = \frac{S}{m}$$

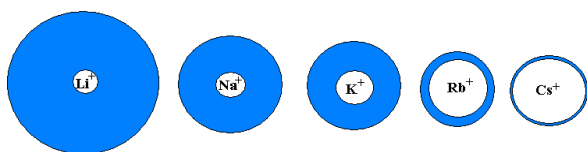
Dependența conductibilității electrice specifice (χ) de concentrația electrolitului este prezentată în figura de mai jos.



Raza ionilor hidratați

Viteza de migrare a ionilor în mediu lichid sub influența câmpului electric exterior a cărui putere este egală cu 1 V/m .

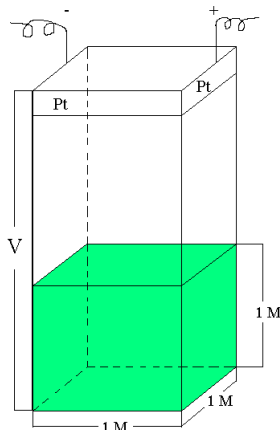
$$g = K \frac{e}{r \cdot \eta}$$



Câmpul de forță al ionului este cu atât mai mare cu cât sarcina este mai mare și cu cât raza sa este mai mică.

Conductibilitatea electrică echivalentă

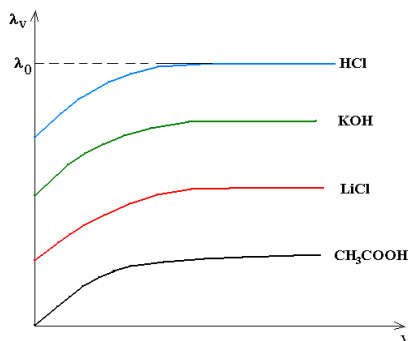
Conductibilitatea electrică echivalentă (λ) reprezintă conductibilitatea unei soluții cu volumul (V) plasată între două plăci de platină identice situate la distanța de 1 m și lățimea de 1 m care conține 1 mol echivalent de substanță.



$$\lambda_c = \chi \cdot V = \frac{\chi_{p-p}}{1000 \cdot c(f_{ech}(X)X)} \quad \text{unde } V - m^3; \quad c(f_{ech}(X)X) - \text{mol/l}$$

$$V = \frac{1}{1000 \cdot c(f_{ech}(X)X)} \quad [\lambda] = \frac{S \cdot m^2}{\text{mol}}$$

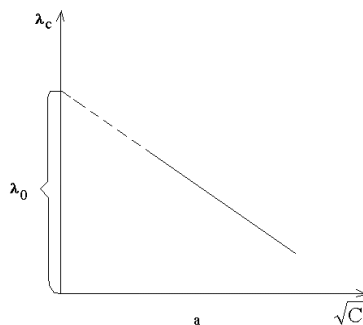
Dependența conductibilității electrice echivalente de diluare (diluție $V = 1/c$)



λ_∞ sau λ_0 – conductibilitatea electrică echivalentă la diluție infinită.

Kohlrausch experimental a constatat că pentru electroliții tari

$$\lambda_0 - \lambda_c = A\sqrt{c} \quad \text{de unde} \quad \lambda_c = \lambda_0 - A\sqrt{c}$$



Pentru electroliții slabi conform teoriei lui Arrhenius

$$\lambda_v = K \cdot \alpha$$

La diluție infinită

$$\alpha = 1 \quad \text{de aici} \quad \lambda_0 = K$$

Unde α – gradul de disociere

$$\lambda_c = \lambda_0 \cdot \alpha \quad \alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} = \frac{\lambda_v}{\lambda_0}$$

Pentru electroliții tari, coeficientul conductibilității electrice

$$f_\lambda = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}$$

Vitezele absolute de migrare a ionilor și mobilitatea ionilor. Legea lui Kohlrausch

Kohlrausch a constatat că $\lambda(\text{KCl}) > \lambda(\text{NaCl})$; $\lambda(\text{KNO}_3) > \lambda(\text{NaNO}_3)$, de aici rezultă că ionul K^+ se mișcă mai repede decât ionul Na^+

Viteza ionului (m/s) la căderea de tensiune 1 V/m se numește viteză absolută a ionilor.

$$\frac{\frac{\text{m}}{\text{s}}}{\frac{\text{V}}{\text{m}}} = \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$$

Pentru cationi v_+ , pentru anioni v_- .

Produsul dintre viteza absolută a ionului și numărul lui Faraday ($F = 96487 \text{ C}$) se numește mobilitatea ionului.

$$\lambda_+ = F \vartheta_+ \quad \lambda_- = F \vartheta_-$$

Pentru electroliții slabi

$$\lambda_v = \alpha F (\vartheta_+ + \vartheta_-) = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-)$$

Pentru electroliții tari și slabi la diluție infinită $\alpha=1$

$$\lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 = F(\vartheta_+^0 + \vartheta_-^0) - \text{Legea Kohlrausch}$$

$$\chi = c \cdot \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 10^3 \quad \text{unde} \quad c - \text{mol/l}$$

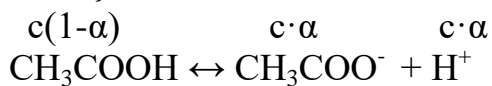
$$\left(\lambda_v = \frac{\chi}{10^3 c} \right)$$

Mobilitatea ionilor la diluție infinită (t = 18°C)

CATION	λ ₊ ⁰ * 10 ⁴ , S*m ² /mol	ANION	λ ₋ ⁰ * 10 ⁴ , S*m ² /mol
H ⁺	315	OH ⁻	174
Na ⁺	43,5	Cl ⁻	65,5
K ⁺	64,6	Br ⁻	67,0
NH ₄ ⁺	64,6	I ⁻	66,5
Ag ⁺	54,3	NO ₃ ⁻	61,7
¹ / ₂ Mg ²⁺	45,0	SCN ⁻	56,6
¹ / ₂ Ca ²⁺	51,0	CH ₃ COO ⁻	35,0
¹ / ₂ Ba ²⁺	55,0	OH ⁻	47,0
¹ / ₂ Zn ²⁺	46,0	¹ / ₂ SO ₄ ²⁻	68,0
¹ / ₂ Cd ²⁺	46,0	¹ / ₂ CrO ₄ ²⁻	72,0
¹ / ₂ Cu ²⁺	46,0	¹ / ₂ CO ₃ ²⁻	70,0
¹ / ₂ Pb ²⁺	61,0		
¹ / ₃ Fe ³⁺	61,0		
¹ / ₃ Al ³⁺	40,0		

Conductometria

Măsurarea rezistenței soluției de electroliți plasată într-o celulă conductometrică se numește conductometrie.



Legea diluției a lui Ostwald

$$K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c \alpha \cdot c \alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

Având în vedere ecuația

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_0} \quad \text{obtinem} \quad K = \frac{\lambda_v^2 \cdot c}{\lambda_0(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_0})} = \frac{\lambda_v^2 \cdot c}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda_v)}$$

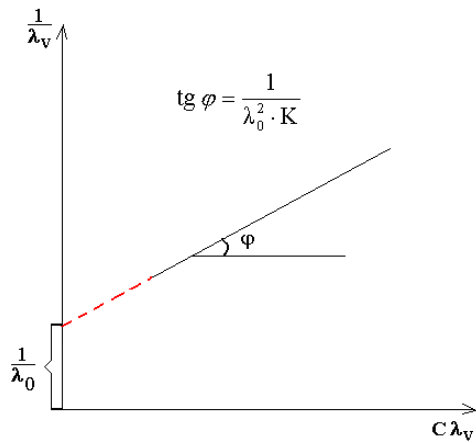
Reprezentăm această ecuație sub forma unei drepte

$$K \lambda_0^2 - K \lambda_0 \lambda_v = \lambda_v^2 \cdot c$$

Împărțim la $K \lambda_0^2 \cdot \lambda_v$

$$\frac{K \lambda_0^2}{K \lambda_0^2 \cdot \lambda_v} - \frac{K \lambda_0 \lambda_v}{K \lambda_0^2 \cdot \lambda_v} = \frac{\lambda_v^2 \cdot c}{K \lambda_0^2 \cdot \lambda_v}$$

$$\frac{1}{\lambda_v} = \frac{1}{\lambda_0} + \lambda_v \cdot c \frac{1}{K \lambda_0^2} \quad \text{----} \quad \text{Ecuația dreptei în coordonatele } \frac{1}{\lambda_v} = f(c \cdot \lambda_v)$$

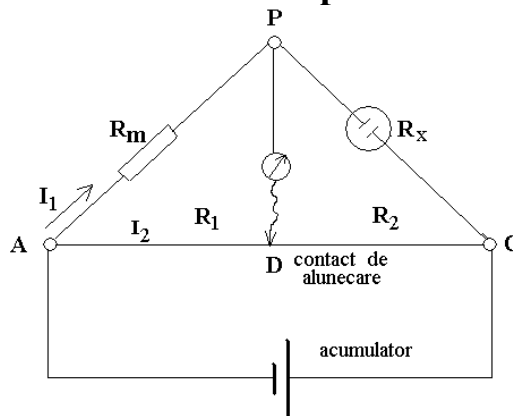


$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{K \cdot \lambda_0^2}$$

$$K = \frac{1}{\lambda_0^2 \cdot \operatorname{tg} \varphi}$$

$$\rho \rightarrow \mathbf{x} \rightarrow \left. \begin{array}{l} \lambda_0 \\ \lambda_v \end{array} \right\} \rightarrow \mathbf{K} \rightarrow \mathbf{a}$$

Rezistența soluției de electrolit față de curentul electric este determinată prin metoda de compensare



Conform legii lui Ohm

$$E_1 = I_1 R_m \quad E_2 = I_2 R_1$$

$$E_1' = I_1 R_x \quad E_2' = I_2 R_2$$

$$I_1 R_m = I_2 R_1$$

$$I_1 R_x = I_2 R_2$$

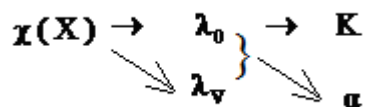
Raportul acestor ecuații

$$\frac{R_m}{R_x} = \frac{R_1}{R_2} \rightarrow R_x = R_m \frac{R_2}{R_1}$$

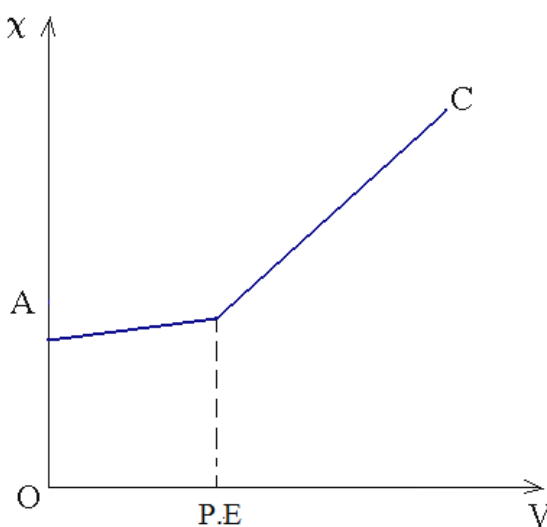
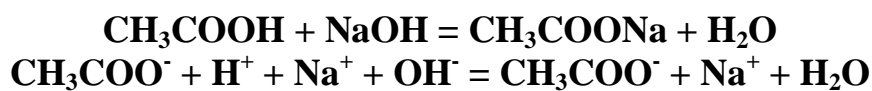
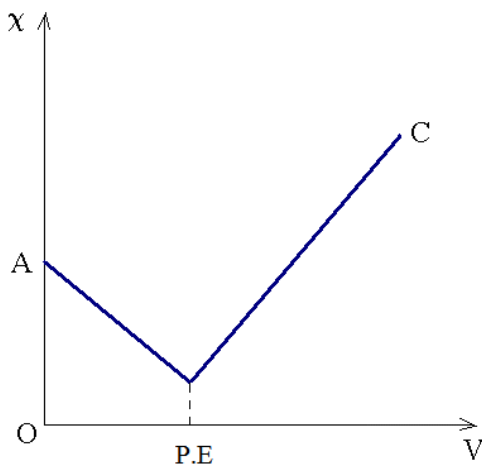
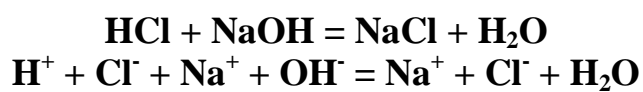
$$R_x = \frac{1}{\chi(X)} \cdot \frac{l}{S} = \frac{D}{\chi(X)} \quad \text{unde} \quad D = \frac{l}{S}$$

$$R_{KCl} = \frac{D}{\chi(KCl)} \rightarrow D = R(KCl) \cdot \chi(KCl)$$

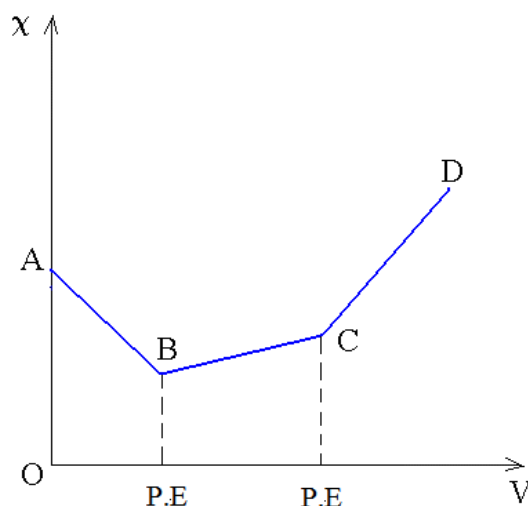
$$R_x = \frac{D}{\chi(X)} \rightarrow \chi(X) = \frac{D}{R_x}$$



Aplicarea metodei conductibilității electrice. Titrarea conductometrică



Titrarea conductometrică a amestecului de HCl și CH₃COOH



Determinarea produsului ionic al apei

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{25} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ S/m} \quad \chi_{\text{H}_2\text{O}}^{18} = 3,84 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$$

La 25°C

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0 = (349,8 + 198,3) 10^{-4} \frac{\text{S} \cdot \text{m}^2}{\text{mol}} = 548,1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{S} \cdot \text{m}^2}{\text{mol}}$$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000}{18} = 55,56 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 55,56 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\lambda_v = \frac{\chi}{10^3 c} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{10^3 \cdot 55,56} = 9,9 \cdot 10^{-11} \frac{\text{S} \cdot \text{m}^2}{\text{mol}}$$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_0} = \frac{9,9 \cdot 10^{-11}}{548,1 \cdot 10^{-4}} = 1,806 \cdot 10^{-9}$$

$$c(\text{H}^+) = \alpha \cdot c_0(\text{H}_2\text{O}) = 1,806 \cdot 10^{-9} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$K_W = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

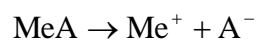
Determinarea produsului de solubilitate

$$\lambda_v = \frac{\chi_{\text{sol}}}{10^3 c(f_{\text{ech}}(\text{X}) \text{X})}$$

$$\chi_{\text{sol}} = \chi_{\text{electr}} + \chi_{\text{H}_2\text{O}}$$

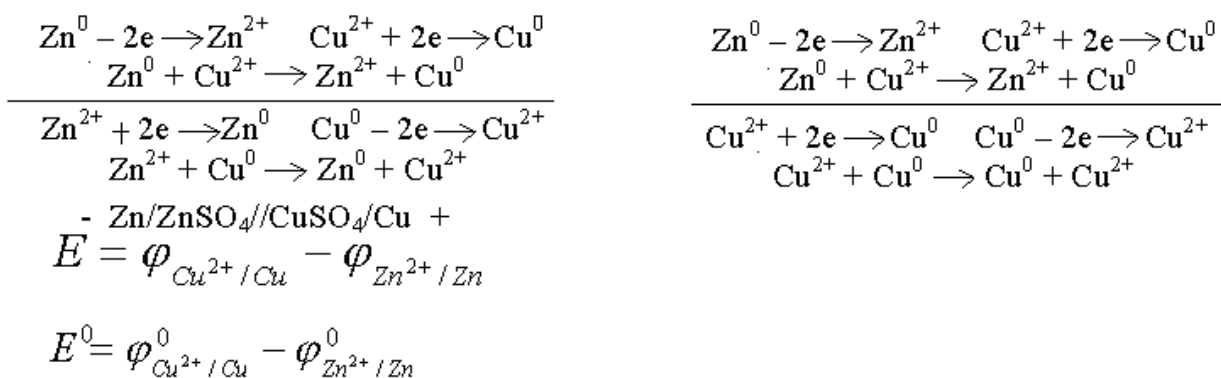
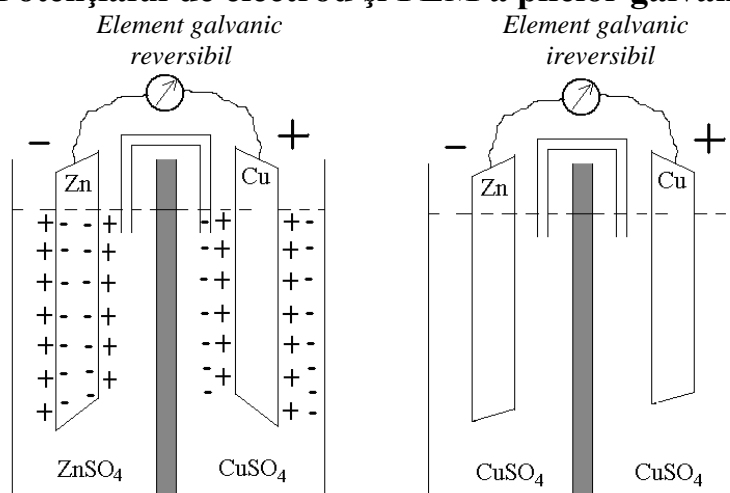
$$\lambda_0 = \frac{\chi_{\text{sol}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}}{10^3 c(f_{\text{ech}}(\text{X}) \text{X})} = \frac{\chi_{\text{electr}}}{10^3 c(f_{\text{ech}}(\text{X}) \text{X})}$$

$$c(f_{\text{ech}}(\text{X}) \text{X}) = \frac{\chi_{\text{electr}}}{10^3 \lambda_0}$$

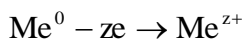


$$\text{P.S.} = c(\text{A}^-) \cdot c(\text{Me}^+) = c^2$$

Potențialul de electrod și FEM a pilelor galvanice



Ecuția Nernst pentru potențialul de electrod



Variația energiei Gibbs

Hoff

$$\Delta G = -z F \cdot \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$$

$$\Delta G = RT \ln \Pi (c^v) - RT \ln K$$

Părțile stângi ale ecuațiilor sunt egale, prin urmare, părțile drepte de asemenea sunt egale

$$z F \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = RT \ln K - RT \ln \frac{a(\text{Me}^0)}{a(\text{Me}^{z+})}$$

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = \frac{RT}{zF} \ln K + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Me}^{z+})$$

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 = \frac{RT}{zF} \ln K \quad - \quad \text{potențialul standard}$$

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Me}^{z+}) \quad - \quad \text{ecuația Nernst}$$

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad F = 96500 \text{ C} \quad T = 298 \text{ K} \quad \text{iar} \quad \ln X = 2,3 \lg X$$

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,0591}{z} \lg a(\text{Me}^{z+})$$

Dependența forței electromotoare (FEM) de concentrația electroliților.

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{R T}{z F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{R T}{z F} \ln a(\text{Zn}^{2+}) =$$
$$= E^0 + \frac{R T}{z F} \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})}$$

unde

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

E^0 – forța electromotoare standard

Clasificarea electrozilor

Deosebim

Electrozi de tipul I

- reversibili față de cation: Cu/CuSO₄; Zn/ZnSO₄ și electrodul de hidrogen H₂(Pt)/HCl
- reversibili față de anion: O₂(Pt)/OH⁻; Cl₂(Pt)/Cl⁻;

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 - 0.0591 \lg c(\text{OH}^-)$$

$$\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 - 0.0591 \lg c(\text{Cl}^-)$$

Electrozi de tipul II: reversibili față de cation și anion:

electrodul de argint-clorură de argint (Ag/AgCl,KCl);

electrodul de calomel (Hg/Hg₂Cl₂,KCl);

Electrozi de oxido-reducere

(Pt/Fe³⁺, Fe²⁺),

(Pt/Sn⁴⁺, Sn²⁺),

electrodul de chinhidronă

Electrozi ionoselectivi: electrodul de sticlă

Electrodul de hidrogen și electrodul standard de hidrogen.

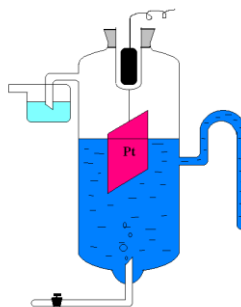
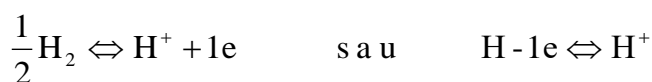


Fig. Electrodul de hidrogen



Scriem ecuația lui Nernst pentru electrodul de hidrogen

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{R T}{z F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{P(\text{H}_2)}$$

Pentru cazul electrodului standard de hidrogen potențialul este considerat egal cu zero.

$$a(\text{H}^+) = 1 \quad P(\text{H}_2) = 101325 \text{ Pa} \quad \text{atunci} \quad \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{R T}{F} \ln a(\text{H}^+) = 0.0591 \cdot \lg a(\text{H}^+)$$

Având în vedere că valoarea indicelui de hidrogen (pH) se exprimă prin ecuația

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) \quad \text{obținem}$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.0591 \text{ pH}$$

Electrodul de hidrogen este un electrod de tipul I, un electrod de gaz și de măsurare, deoarece potențialul său depinde de concentrația (activitatea) ionilor de hidrogen adică de pH.

Determinarea pH cu ajutorul pilei de hidrogen – hidrogen.

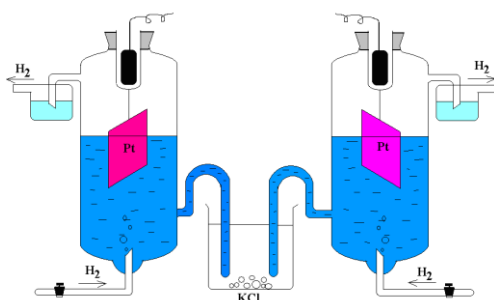


Fig. Elementul galvanic hidrogen - hidrogen

Însemnarea pilei hidrogen-hidrogen



$$P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm} \quad a(\text{H}^+) = 1 \quad a(\text{H}^+) \neq 1 \quad P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$$

$$E = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0591 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{E}{0,0591}$$

Electrodul de calomel

Electrodul de calomel este un electrod de tipul doi, electrod de referință.

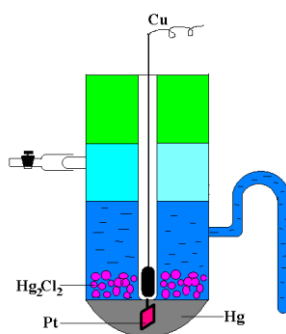
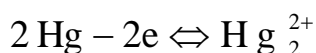
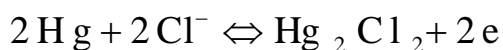
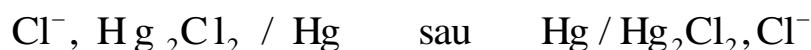


Fig. Electrocul de calomel

Electrocul de calomel se înseamnă



În conformitate cu procesul care determină potențialul, expresia pentru potențialul electrocului de calomel are forma

$$\varphi_{\text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}} = \varphi_{\text{cal}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg a(\text{Hg}_2^{2+})$$

Având în vedere că

$$\text{P.S.}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = a(\text{Hg}_2^{2+}) \cdot a^2(\text{Cl}^-) \quad \text{de unde}$$

$$a(\text{Hg}_2^{2+}) = \frac{\text{P.S.}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{a^2(\text{Cl}^-)}$$

Substituind în ecuația precedentă, vom obține

$$\varphi_{\text{cal}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{\text{P.S.}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{a^2(\text{Cl}^-)} \quad \text{sau dacă transcriem logaritmul,}$$

obținem

$$\varphi_{\text{cal}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \text{P.S.}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - \frac{0,0591}{2} \lg a^2(\text{Cl}^-)$$

$$\varphi_{\text{cal}} = \varphi_{\text{cal}}^0 - 0,0591 \lg a(\text{Cl}^-)$$

Pentru $a(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol/l}$ potențialul standard al electrocului de calomel la 298 K este egal cu

$$\varphi_{\text{cal}}^0 = 0,268 \text{ V}$$

Valorile potențialelor electrozilor de calomel

	la 298 K	la 291 K
Sol. sat KCl, Hg ₂ Cl ₂ / Hg	+0,2415 V	+0,2438 V
1 mol/l KCl, Hg ₂ Cl ₂ / Hg	+0,2812 V	+0,2845 V
0,1 mol/l KCl, Hg ₂ Cl ₂ / Hg	+0,3341 V	+0,3369 V

Electrodul de argint-clorură de argint

Electrodul de argint-clorură de argint este electrod de tipul II, electrod de referință.

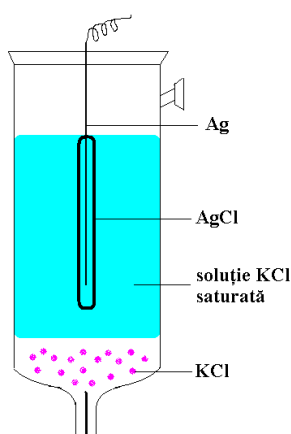
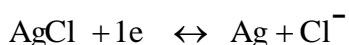


Fig. Electrodul de argint-clorură de argint

Electrodul de argint-clorură de argint se înseamnă



În conformitate cu procesul care determină potențialul, expresia pentru potențialul electrodului de argint-clorură de argint se scrie

$$\varphi_{\text{c.a.}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0591 \lg a(\text{Ag}^+)$$

Având în vedere că

$$\text{P.S.}(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)$$

Ecuția precedentă devine

$$\varphi_{\text{c.a.}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0591 \lg \text{P.S.}(\text{AgCl}) - 0,0591 \lg a(\text{Cl}^-)$$

$$\varphi_{\text{c.a.}} = \varphi_{\text{c.a.}}^0 - 0,0591 \lg a(\text{Cl}^-)$$

Valoarea potențialului standard a electrodului de argint-clorură de argint la T = 298K

$$\varphi_{\text{c.a.}}^0 = 0,222 \text{ V}$$

Valorile potențialelor electrozilor de argint-clorură de argint la 293 K		
sol. sat	KCl, AgCl / Ag	+0,201 V
1 mol/l	KCl, AgCl / Ag	+0,2381 V
0,1 mol/l	KCl, AgCl / Ag	+0,2900 V

Determinarea pH cu ajutorul pilei calomel - hidrogen.

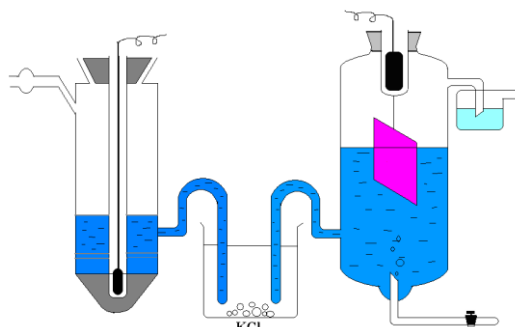
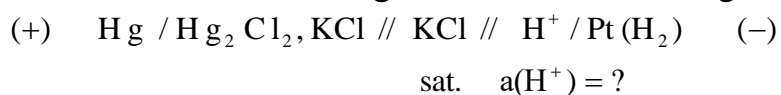


Fig. Pila calomel –hidrogen.

Însemnarea elementului galvanic calomel-hidrogen



$$E = \varphi_{\text{cal}} - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,2415 + 0,0591 \text{ pH} \quad \text{de unde}$$

$$\text{pH} = \frac{E - 0,2415}{0,0591}$$

Determinarea pH cu ajutorul pilei de argint-clorură de argint - hidrogen

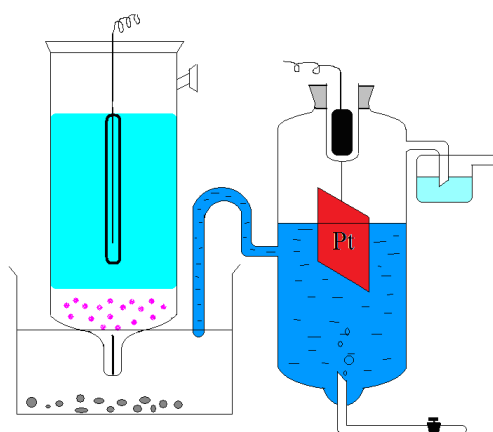


Fig. Pila galvanică argint-clorură de argint -- hidrogen

$$\text{pH} = \frac{E - 0,201}{0,0591}$$

Determinarea forței electromotoare a pilelor galvanice și a potențialului de electrod.

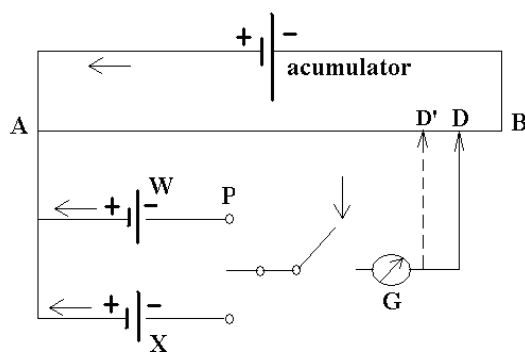


Fig. Schema de compensare pentru măsurarea FEM.

Legea lui Ohm $E = I R$

$$E_W = I \cdot r \cdot \overline{AD} \quad E_X = I \cdot r \cdot \overline{AD'} \quad \frac{E_X}{E_W} = \frac{\overline{AD'}}{\overline{AD}} = \frac{a_X}{a_W}$$

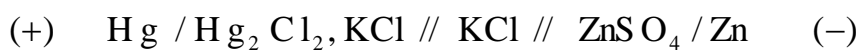
$$E_X = E_W \frac{a_X}{a_W} = 1.0183 \text{ V} \cdot \frac{a_X}{a_W}$$

Elementul galvanic este compus dintr-un electrod de referință (calomel) și al doilea electrod potențialul căruia vrem să-l determinăm (Cu/CuSO₄ sau Zn/ZnSO₄)



$$E_X = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{cal}} \quad \text{de unde}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_X + \varphi_{\text{cal}}$$



$$E_X = \varphi_{\text{cal}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad \text{de unde}$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{cal}} - E_X$$

Electrodul de sticlă

Electrodul de sticlă este un electrod de măsurare, cu schimb de ioni și electrod ionoselectiv.

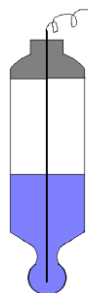
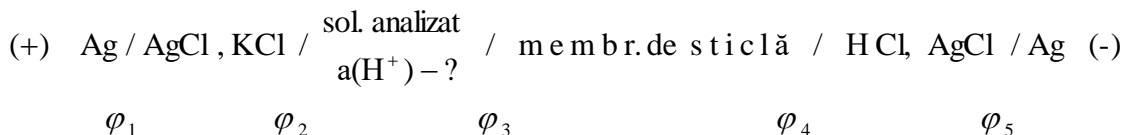


Fig. Electrodul de sticlă.

Între sticlă și soluție apare o diferență de potențial, valoarea căreia depinde numai de activitatea ionilor de hidrogen.

$$\varphi_{st} = \varphi_{st}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a(H^+) = \varphi_{st}^0 - 0,0591 \text{ pH}$$

Celula galvanică alcătuită din electrodul de argint-clorură de argint și electrodul de sticlă



Forța electromotoare a acestei celule galvanice va fi

$$E = \varphi_{c.a} - \varphi_{st} = \varphi_{c.a} - \varphi_{st}^0 + 0,0591 \text{ pH} = \varphi^0 + 0,0591 \text{ pH}$$

Titarea potențiomtrică

Titarea potențiomtrică este o metodă de determinare a concentrației substanței după curbele de titrare potențiomtrică. Titarea potențiomtrică se poate baza pe reacțiile de neutralizare, oxido-reducere, complexare și precipitare.

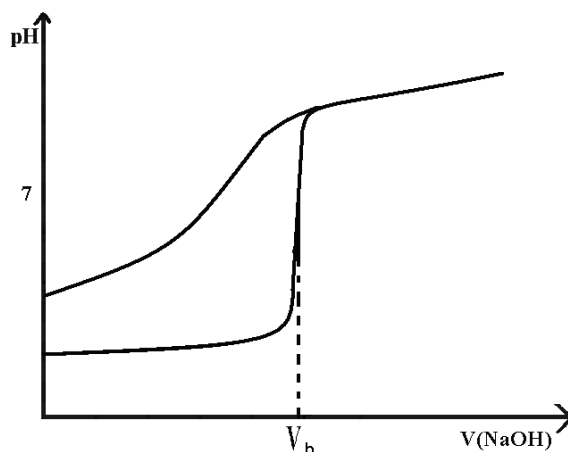
Pentru titrarea potențiomtrică bazată pe reacțiile de neutralizare se va alcătui un element galvanic alcătuit din electrodul de argint-clorură de argint și electrodul de sticlă.

Titram 10 ml soluție de acid clorhidric (HCl) cu concentrația 0,1 mol/l cu bază (NaOH) cu concentrația 0,1 mol/l.

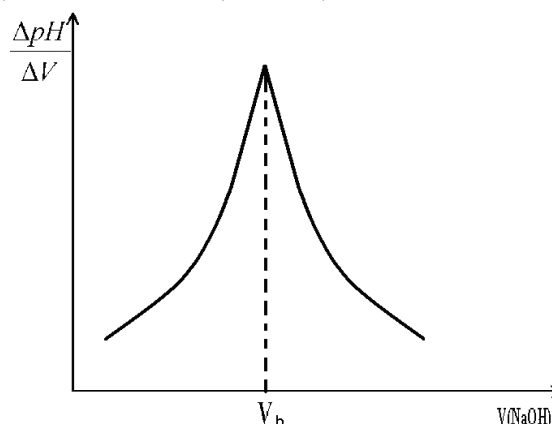
10 ml 0,1 mol/l HCl (pH = 1) + 9 ml 0,1 mol/l NaOH
 1 ml 0,1 mol/l HCl corespunde 0,01 mol/l (pH = 2)
 + 0,9 ml 0,1 mol/l NaOH corespunde 0,09 ml 0,1 mol/l HCl
 conc. 0,001 mol/l (pH = 3) + 0,09 ml 0,1 mol/l NaOH
 concentrația HCl devine egală 0,0001 mol/l (pH = 4)
 este turnat NaOH 9,99 ml. Adăugam încă 0,01 ml NaOH.
 În total 10 ml NaOH. pH = 7

$$n_a = n_b$$

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b \qquad C_a = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a}$$



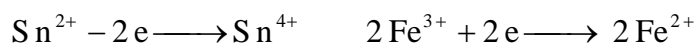
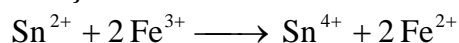
Curbele de titrare potențiomtrică a acidului tare (HCl) (curba 1) și un acid slab (CH₃COOH) (curba 2) cu bază tare (NaOH)



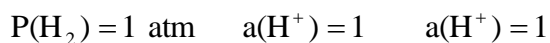
Curba diferențială pentru cazul titrării unui acid slab (CH₃COOH) cu bază (NaOH)

Sisteme de oxidare și reducere (redox). Ecuația pentru potențialul redox și FEM.

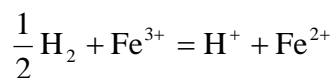
În orice proces electrochimic decurge la anod (+) reacția de oxidare și la catod (-), reacția de reducere.



Pentru deducerea ecuației pentru potențialul electrodului redox alcătuim o celulă galvanică care constă din electrodul standard de hidrogen și un electrod de oxido-reducere.



Reacția care decurge în acest element galvanic



Conform ecuației Nernst pentru FEM

$$E = E^0 - \frac{R T}{z F} \ln \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Fe}^{2+})}{a^{1/2}(\text{H}_2) \cdot a(\text{Fe}^{3+})} \quad \text{u n d e}$$

$$E = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

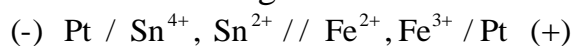
$$E^0 = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

Atunci ecuația lui Nernst-Peters pentru calculul potențialului electrodului de oxido-reducere poate fi scrisă

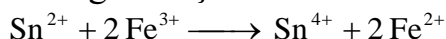
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{R T}{z F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})} \quad \text{și în caz general}$$

$$\varphi_{\text{ox}/\text{red}} = \varphi_{\text{ox}/\text{red}}^0 + \frac{R T}{z F} \ln \frac{a(\text{ox})}{a(\text{red})}$$

În acest element galvanic



decurge reacția



Ecuația pentru calculul forței electromotoare a elementului galvanic

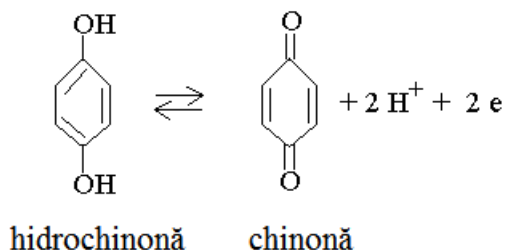
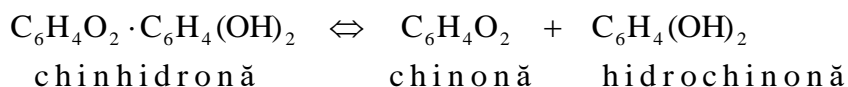
$$E = E^0 - \frac{R T}{2 F} \ln \frac{c(\text{Sn}^{4+}) \cdot c^2(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Sn}^{2+}) \cdot c^2(\text{Fe}^{3+})}$$

$$\text{u n d e} \quad E^0 = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0$$

De sinestătător deduceți aceeași ecuație folosind ecuația lui Nernst-Peters pentru potențialul de electrod.

Electrodul de chinhidronă

Electrodul de chinhidronă se referă la electrozii redox și de măsurare.



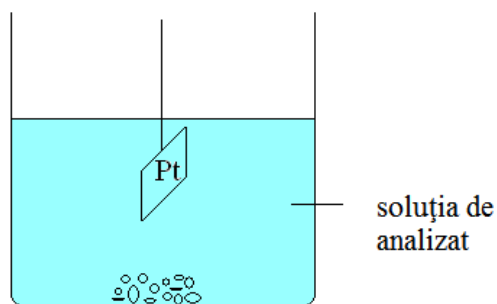
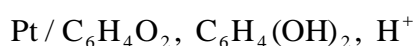


Fig. Electroful de chinhidronă

Electroful de chinhidronă se scrie



Ecuția Nernst - Peters pentru electroful de chinhidronă

$$\varphi_{\text{ch.hid}} = \varphi_{\text{ch.hid}}^0 + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{a(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2) \cdot a^2(\text{H}^+)}{a(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)}$$

După transformările corespunzătoare

$$\varphi_{\text{ch.hid}} = \varphi_{\text{ch.hid}}^0 + \frac{R T}{F} \ln a(\text{H}^+) = \varphi_{\text{ch.hid}}^0 + 0,0591 \lg a(\text{H}^+)$$

$\varphi_{\text{ch.hid}}^0 = 0,699 \text{ V}$ - potențialul standard al electrofului de chinhidronă

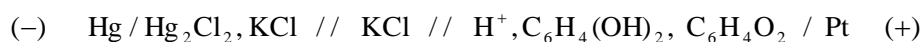
$$\varphi_{\text{ch.hid}} = 0,699 - 0,0591 \text{ pH}$$

De unde

$$\text{pH} = \frac{0,699 - \varphi_{\text{ch.hid}}}{0,0591}$$

Determinarea pH cu ajutorul pilei de chinhidronă-calomel

Pila galvanică compusă din electrozii de calomel și chinhidronă



FEM este egală cu diferența dintre valoarea potențialului electrofului mai electropozitiv și valoarea potențialului electrofului **mai puțin electropozitiv**.

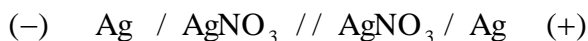
$$E = \varphi_{\text{ch.hid}} - \varphi_{\text{cal}} = 0,699 - 0,0591 \text{ pH} - 0,242 = 0,457 - 0,0591 \text{ pH}$$

$$\text{de unde} \quad \text{pH} = \frac{0,457 - E}{0,0591}$$

De sinestătător alcătuiți pila galvanică compusă din electroful de chinhidronă și argint-clorură de argint și deduceți ecuația de calcul al pH-ului.

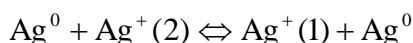
Pile de concentrație

Pile de concentrație sunt elementele galvanice care constau din electrozi identici (ex. de argint), imersați în soluțiile aceluiași electrolit (de exemplu AgNO_3), dar numai de concentrații diferite.



$$a_1(\text{Ag}^+) < a_2(\text{Ag}^+)$$

Reacțiile care decurg la funcționarea acestui element galvanic



Ecuția Nernst pentru calculul potențialului de electrod

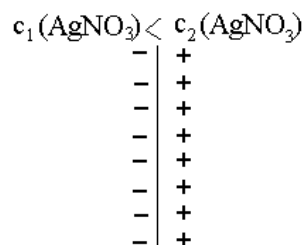
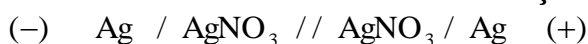
$$\varphi'_{\text{Ag}^+\text{Ag}} = \varphi^0_{\text{Ag}^+\text{Ag}} + \frac{RT}{zF} \ln a_1(\text{Ag}^+)$$

$$\varphi''_{\text{Ag}^+\text{Ag}} = \varphi^0_{\text{Ag}^+\text{Ag}} + \frac{RT}{zF} \ln a_2(\text{Ag}^+)$$

Ecuția pentru calculul FEM

$$E = \varphi''_{\text{Ag}^+\text{Ag}} - \varphi'_{\text{Ag}^+\text{Ag}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2(\text{Ag}^+)}{a_1(\text{Ag}^+)}$$

Potențiale de difuziune



Ecuția pentru calculul FEM a pilei de concentrație, ținând cont de valoarea potențialului de difuziune.

$$E_{\text{total}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2(\text{Ag}^+)}{a_1(\text{Ag}^+)} + \varphi_{\text{dif}}$$

$$\lambda_0(\text{Ag}^+) = 61.9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{S} \cdot \text{m}^2}{\text{mol}}$$

$$\lambda_0(\text{NO}_3^-) = 71.5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{S} \cdot \text{m}^2}{\text{mol}} \quad \lambda_- > \lambda_+$$

$$\varphi_{\text{dif}} = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2(\text{Ag}^+)}{a_1(\text{Ag}^+)}$$

Dacă $\lambda_+ > \lambda_-$ atunci

$$\varphi_{\text{dif}} = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_- + \lambda_+} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2(\text{Ag}^+)}{a_1(\text{Ag}^+)}$$

FEM sumară a pilelor de concentrație

$$E_{\text{sum}} = \frac{R T}{z F} \ln \frac{a_2}{a_1} \pm \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \cdot \frac{R T}{z F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Cînd $\lambda_- > \lambda_+$

$$E_{\text{sum}} = \frac{2 \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \cdot \frac{R T}{z F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Cînd $\lambda_+ > \lambda_-$

$$E_{\text{sum}} = \frac{2 \lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \cdot \frac{R T}{z F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

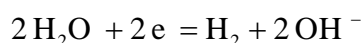
Electroliza și procese de electrod

Procesele la catod (-)

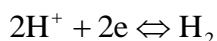
Potențialul de reducere al ionilor de hidrogen depinde de concentrația lor.

În soluții neutre pH = 7

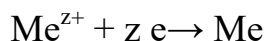
$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0.0591 \text{ pH} = -0.0591 \cdot 7 = -0.41 \text{ V}$$



În soluții acide hidrogenul se elimină în urma descărcării ionilor H^+ .



Dacă $\varphi_{Me}^0 > -0,41 \text{ V}$, atunci din soluții neutre se elimină metalul



Dacă $\varphi_{Me}^0 \approx -0,41 \text{ V}$ acestea sunt metalele (Zn, Cr, Fe, Cd, Ni) și în dependență de concentrația soluției și condițiile petrecerii electrolizei e posibil atât reducerea metalului cât și eliminarea hidrogenului.

Dacă $\varphi_{Me}^0 < -0,41 \text{ V}$, atunci se elimină hidrogenul.

Amestecul $Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}$. La început se reduc ionii de

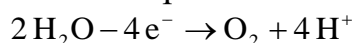
cupru ($\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0.34 \text{ V}$),

apoi Cd^{2+} ($\varphi_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0.403 \text{ V}$) și ultimul Zn^{2+} ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.70 \text{ V}$).

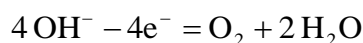
Procesele la anod (+)

Dacă soluția conține anionii acizilor neoxigenați (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}), atunci la anodul inert se va petrece oxidarea lor $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$.

Dacă soluția conține anionii acizilor oxigenați ($SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}$) atunci la anodul inert se oxidează moleculele de apă în mediu neutru și acid



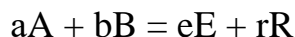
În mediu bazic:



Anodul solubil $[Cu, Pb, Ni]$ se oxidează $Me - z e \rightarrow Me^{z+}$

Cinetica reacțiilor chimice

Viteza reacției chimice



c_0 – concentrația substanței (A) în momentul inițial de timp τ_0 .

c_τ – concentrația substanței (A) în momentul de timp τ .

$$\tau_0 \dots \dots \dots c_0(A)$$

$$\tau \dots \dots \dots c_\tau(A)$$

Viteza medie a reacției în perioada respectivă de timp

$$\bar{g} = - \frac{c_\tau(A) - c_0(A)}{\tau - \tau_0} = - \frac{\Delta c(A)}{\Delta \tau}$$

$$c_0(A) = \frac{n_0(A)}{V}$$

unde n_0 – cantitatea de substanță (A) în momentul inițial de timp, V – volumul soluției.

$$c_\tau(A) = \frac{n_\tau(A)}{V}$$

unde n_τ – cantitatea de substanță (A) către momentul de timp τ .

$$\bar{g} = - \frac{n_\tau(A) - n_0(A)}{V(\tau - \tau_0)} = - \frac{\Delta n(A)}{V \Delta \tau}$$

$$\bar{g} = \frac{\Delta c(E)}{\Delta \tau}$$

$$\bar{g} = \pm \frac{\Delta c(X)}{\Delta \tau};$$

$$\lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \frac{dc}{d\tau}$$

$$g = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

g - Viteza reală a reacției la momentul de timp dat.

În timpul $d\tau$ a reacționat $dn(A)$ substanță prin urmare, concentrația substanței (A) s-a schimbat cu $dc(A)$

$$dc(A) = \frac{dn(A)}{V}$$

Viteza a devenit

$$g = - \frac{dc(A)}{d\tau}$$

Din ecuația reacției reiese că

$a(A)$ interacționează cu $b(B)$

$dc(A) \dots \dots \dots dc(B)$

De unde

$$dc(B) = \frac{b}{a} dc(A)$$

analogic

$$dc(E) = \frac{e}{a} dc(A)$$

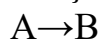
$$dc(R) = \frac{r}{a} dc(A)$$

Prin urmare

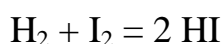
$$-\frac{dc(A)}{d\tau} = -\frac{a}{b} \frac{dc(B)}{d\tau} = \frac{a}{e} \frac{dc(E)}{d\tau} = \frac{a}{r} \frac{dc(R)}{d\tau}$$

Molecularitatea reacțiilor chimice se determină după numărul moleculelor implicate în actul elementar al reacției.

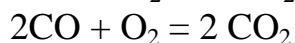
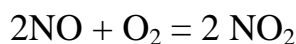
I. Reacții monomoleculare sau reacții de ordinul întâi



II. Reacții bimoleculare sau reacții de ordinul doi



III. Reacții trimoleculare sau reacții de ordinul trei



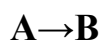
Ordinul și molecularitatea coincid numai pentru reacțiile simple cu o singură etapă. Cauzele necoincidenței ordinului și molecularității sunt:

1. concentrația constantă a unuia sau mai multor membri ai reacției
2. caracterul pe trepte al reacției.



Reacții de ordinul zero

Reacția se numește de ordinul zero, în cazul în care viteza sa nu depinde de concentrația substanțelor inițiale.



$$g = -\frac{dc(A)}{d\tau} = k$$

Separăm variabilele

$$-dc(A) = k d\tau$$

Integrăm

$$-\int_{c_0(A)}^{c_\tau(A)} dc(A) = k \int_0^\tau d\tau \quad \longrightarrow \quad c_0(A) - c_\tau(A) = k \tau$$

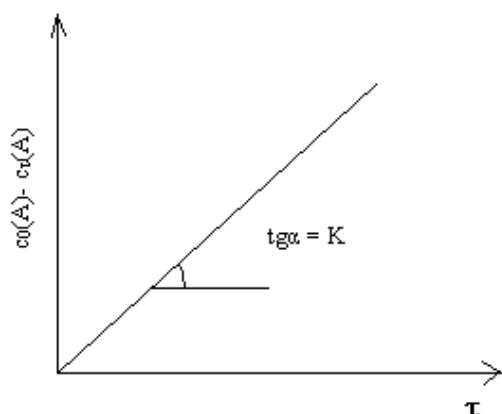
Ecuția pentru calculul constantei vitezei reacției de ordinul zero

$$k = \frac{1}{\tau} [c_0(A) - c_\tau(A)] \quad \text{c} \hat{\text{a}} \text{ n d} \quad c_\tau(A) = \frac{c_0(A)}{2} \quad \text{o b t i n e m}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \left[c_0(A) - \frac{c_0(A)}{2} \right]$$

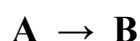
$$\tau_{1/2} = \frac{c_0(A)}{2k}$$

Unde $\tau_{1/2}$ - timpul de înjumătățire



Determinarea grafică a ordinului de reacție și valorii constantei reacției de ordinul zero.

Reacții ireversibile de ordinul întâi



Să analizăm reacția $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$

Viteza reacției

$$-\frac{dc(A)}{d\tau} = k c(A) \quad (1)$$

Separăm variabilele și integrăm

$$-\int_{c_0(A)}^{c_\tau(A)} \frac{dc(A)}{c(A)} = k \int_0^\tau d\tau$$

$$-\ln c(A) \Big|_{c_0(A)}^{c_\tau(A)} = \ln c_0(A) - \ln c_\tau(A) = \ln \frac{c_0(A)}{c_\tau(A)} = k \tau$$

Obținem ecuația pentru calcularea valorii constantei vitezei reacției de ordinul întâi:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0(A)}{c_\tau(A)} \quad (2)$$

$$-\int \frac{dc(A)}{c(A)} = k \int d\tau$$

În momentul inițial în volumul V se găsesc a moli de substanță $A \rightarrow [n_0(A)]$
 Către momentul de timp τ a reacționat x moli $\rightarrow [n_\tau(A)]$
 A rămas $(a-x)$ moli $\rightarrow [n_0(A) - n_\tau(A)]$
 Evident că concentrația substanței A către momentul de timp τ va fi

$$c(A) = \frac{a-x}{V};$$

După înlocuire în ecuația (2) obținem

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad (3) \qquad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{n_0(A)}{n_0(A) - n_\tau(A)} \quad (3')$$

Ecuațiile 2, 3 și 3' sunt una și aceeași ecuație în notații diferite pentru calculul constantei vitezei reacției de ordinul întâi.

În momentul timpului de înjumătățire $\tau_{1/2}$, concentrația substanței A va fi

$$c_\tau(A) = \frac{c_0(A)}{2} \qquad x = \frac{a}{2}$$

atunci din ecuația (2) se obține

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln 2 = \frac{0,6932}{\tau_{1/2}}$$

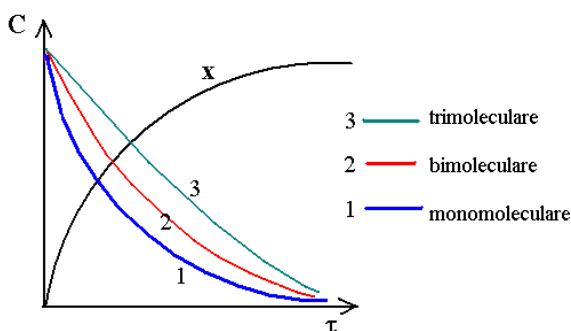
Constanta vitezei reacției de ordinul întâi este invers proporțională timpului de înjumătățire. Din această ecuație rezultă că timpul de înjumătățire nu depinde de concentrație.

Ecuația a treia o vom scrie

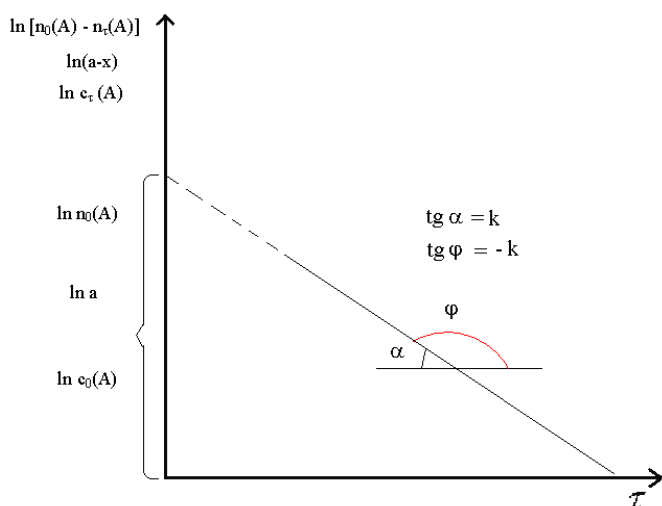
$$\ln \frac{a-x}{a} = -k \tau \cdot \ln e = \ln e^{-k \tau} \quad \text{sau}$$

$$\frac{a-x}{a} = e^{-k \tau} \qquad a-x = a \cdot e^{-k \tau} = \frac{a}{e^{k \tau}}$$

Prima curbă corespunde acestei ecuații. Din ecuația este clar că, teoretic, reacția se termină într-un interval de timp infinit de lung, deoarece numai pentru $\tau = \infty$, $a-x = 0$

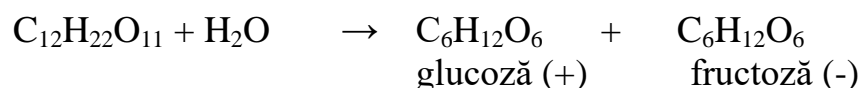


Prezentăm ecuația (3) sub forma unei drepte $\ln(a-x) = \ln a - k \tau$ pentru determinarea grafică a constantei vitezei reacției de ordinul întâi.



Reacții de ordinul pseudoîntîi

Uneori reacțiile cunoscute ca bimoleculare, decurg conform mecanismului reacției de ordinul întâi, de exemplu, hidroliza zaharozei.

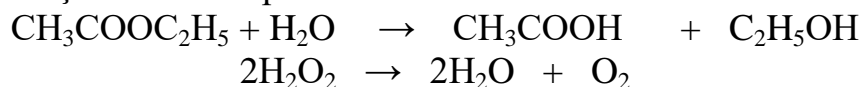


Admitem α_0 , α_τ și α_∞ - unghiurile de rotire ale planului luminii polarizate în momentul inițial de timp ($\tau = 0$), în momentul de timp (τ) și la sfârșitul reacției.

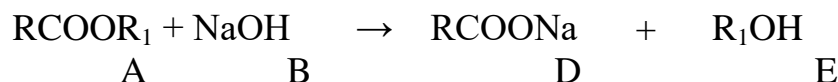
Ecuatiile (2) sau (3) iau forma

$$k = \frac{2.303}{\tau} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}$$

Exemple de reacții de ordinul pseudoîntîi



Reacții bimoleculare (Reacții de ordinul doi)



Viteza reacției se exprimă prin ecuația

$$-\frac{dc(\text{A})}{d\tau} = k' c(\text{A}) c(\text{B}) = -\frac{dc(\text{B})}{d\tau} \quad (1)$$

Să luăm o soluție cu volumul - V, cantitățile eterului și ale bazei în momentul inițial de timp sunt respectiv egale cu a moli și b moli. Admitem că, în momentul de timp τ s-au saponificat x moli de eter.

cazul I. $a \neq b$ ($n_0(A) \neq n_0(B)$)

$$c(A) = \frac{a-x}{V}; \quad c(B) = \frac{b-x}{V};$$

Diferențiem

$$\frac{dc(A)}{d\tau} = -\frac{1}{V} \frac{dx}{d\tau}$$

Substituim aceste expresii în prima ecuație și obținem

$$\frac{1}{V} \frac{dx}{d\tau} = k' \frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V}$$

Reducem V și vom obține

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x) \quad (2) \quad \text{unde} \quad k = \frac{k'}{V}$$

Separăm variabilele și efectuăm transformările respective.

Vom obține

$$k = \frac{1}{\tau(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (3)$$

$$k = \frac{1}{\tau [n_0(A) - n_0(B)]} \ln \frac{n_0(B) [n_0(A) - n_\tau(A)]}{n_0(A) [n_0(B) - n_\tau(A)]} \quad (3')$$

Ecuațiile 3 și 3' sunt ecuații identice pentru calculul constantei vitezei reacției de ordinul doi, dar în notație diferită,

**cazul II, când cantitatea substanței (A) este egală cu cantitatea substanței (B)
 $a = b$**

ecuația (2) vom scri-o

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2$$

$\int \frac{dx}{(a-x)^n} = \frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} + \text{const}$	Integrală standardă
---	---------------------

Separăm variabilele, integrăm nedefinit și obținem ecuația pentru calculul constantei vitezei reacției de ordinul doi.

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}$$

Pentru timpul de înjumătățire

$$x = \frac{a}{2} \quad \text{atunci} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot a}$$

cazul III, cînd concentrațiile molare ale substanțelor inițiale sunt egale între ele $c(A) = c(B)$

ecuația. (1) vom scri-o

$$-\frac{dc}{d\tau} = k'c^2$$

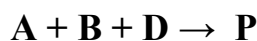
Separăm variabilele și după integrare obținem ecuația pentru calculul constantei vitezei reacției de ordinul doi.

$$k' = \frac{1}{\tau} \frac{c_0 - c_\tau}{c_\tau \cdot c_0}$$

Având în vedere că în momentul de înjumătățire $c_\tau = c_0/2$, vom obține expresia pentru perioada de semidezagregare

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k' \cdot c_0}$$

Reacții de ordinul trei



Luăm cazul cînd $c(A) = c(B) = c(D)$

Expresia pentru viteza de reacție are forma

$$-\frac{dc(A)}{d\tau} = k c^3(A)$$

După separarea variabilelor și integrare obținem ecuația pentru calculul vitezei reacției de ordinul trei (*De integrat de sinestătător*)

$$k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{c_\tau^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{c_0^2 - c_\tau^2}{c_0^2 \cdot c_\tau^2} \right)$$

Ecuția pentru calcularea perioadei de înjumătățire pentru reacția de ordinul trei:

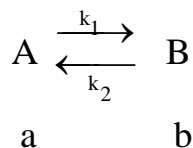
$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k c_0^2} \quad \text{(*Efectuați transformările de sinestătător*)}$$

Reacții monomoleculare reversibile

Către reacțiile complexe se referă cele:

- reversibile
- paralele
- consecutive
- conjugate
- în lanț etc.

Toate acestea reprezintă o totalitate de reacții simple. Pentru ele se aplică principiul independenței cînd în sistem decurg câteva reacții, atunci fiecare dintre ele se supune legii de bază a cineticii și decurge independent de celelalte reacții. Variația completă a sistemului reprezintă suma acestor schimbări independente



Viteza reacției directe

$$-\frac{dc_1(A)}{d\tau} = k_1 c(A) \quad (1)$$

Viteza reacției indirecte

$$\frac{dc_2(A)}{d\tau} = k_2 c(B) \quad (2)$$

$$\left[\frac{dc_1(A)}{d\tau} + \frac{dc_2(A)}{d\tau} \right] = k_2 c(B) - k_1 c(A)$$

Viteza totală a micșorării concentrației substanței (A) este egală cu suma acestor două ecuații

$$-\frac{dc(A)}{d\tau} = k_1 c(A) - k_2 c(B) \quad (3)$$

V – volumul sistemului. Cantitățile inițiale de substanță A și B sunt, respectiv, egale cu a și b. Să presupunem că la momentul τ au reacționat x moli de substanță A, tot atâta s-a format substanță B, atunci concentrațiile substanțelor către momentul de timp τ vor fi

$$c(A) = \frac{a - x}{V} \quad (4)$$

$$c(B) = \frac{b + x}{V} \quad (5)$$

Diferențiem ecuațiile (4) și (5)

$$\left. \begin{array}{l}
 \frac{dc(A)}{d\tau} = -\frac{1}{V} \frac{dx}{d\tau} \\
 \frac{dc(B)}{d\tau} = \frac{1}{V} \frac{dx}{d\tau}
 \end{array} \right\} \quad (6)$$

Înlocuim ecuațiile 4,5 și 6 în ecuația 3, vom obține

$$\frac{1}{V} \frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{a - x}{V} - k_2 \frac{b + x}{V} \quad \text{de aici}$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 a - k_1 x - k_2 b - k_2 x = k_1 a - k_2 b - (k_1 + k_2) x = (k_1 + k_2) \left[\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right] \quad (7)$$

În stare de echilibru

$$\mathcal{G}_1 = k_1 (a - x_{\text{ech}}) \quad \mathcal{G}_2 = k_2 (b + x_{\text{ech}})$$

Unde x_{ech} – cantitatea substanței A care a reacționat pînă la momentul stabilirii echilibrului.

La stabilirea echilibrului

$$\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_2$$

Obținem

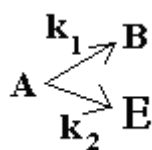
$$k_1 = \frac{b + x_{\text{ech}}}{(a + b)\tau} \ln \frac{x_{\text{ech}}}{x_{\text{ech}} - x}$$

$$k_2 = \frac{a - x_{\text{ech}}}{(a + b)\tau} \ln \frac{x_{\text{ech}}}{x_p - x}$$

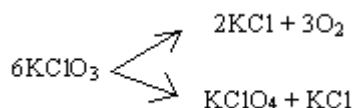
Reacțiile complexe: paralele, conjugate și consecutive.

Reacțiile paralele

În sistem decurg două reacții monomoleculare.



Exemplu



Viteza reacției de transformare (A) în (B)

$$-\frac{dc_1(A)}{d\tau} = k_1 c(A)$$

Viteza reacției de transformare (A) în (E)

$$-\frac{dc_2(A)}{d\tau} = k_2 c(A)$$

Viteza sumară a reacției de transformare (A) în (B) și (E)

$$-\frac{dc(A)}{d\tau} = \left[\frac{dc_1(A)}{d\tau} + \frac{dc_2(A)}{d\tau} \right] = (k_1 + k_2) c(A) \quad (1)$$

Separăm variabilele și integrăm

$$-\int_{c_0(A)}^{c_\tau(A)} \frac{dc(A)}{c(A)} = (k_1 + k_2) \int_0^\tau d\tau$$

După integrare obținem

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0(A)}{c_\tau(A)} \quad (2)$$

Dacă notăm $c(A) = \frac{a - x}{V}$ (3)

unde a – cantitatea inițială a substanței (A),

x – cantitatea substanței (A) care a reacționat către momentul de timp τ ,

V – volumul sistemului

După integrare obținem

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad (5)$$

Cînd $a = n_0(A)$ vom scrie ecuația (5) în forma

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{n_0(A)}{n_0(A) - n_\tau(A)} \quad (6)$$

Atunci k_1 este proporțională cu cantitatea substanței B formată, k_2 este proporțională cu cantitatea substanței (E) formată.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{n(B)}{n(E)} \quad (7)$$

Rezolvăm sistemul din două ecuații (6) și (7), cu două necunoscute și obținem:

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{n(E)}{n(E) + n(B)} \ln \frac{n_0(A)}{n_0(A) - n_\tau(A)} \quad (8)$$

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \frac{n(B)}{n(E) + n(B)} \ln \frac{n_0(A)}{n_0(A) - n_\tau(A)} \quad (9)$$

Analogic

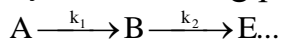
Notăm cantitatea de substanță formată (B) prin (x_1) , iar a substanței (E), prin (x_2)

$$k_1 = \frac{x_1}{\tau(x_1 + x_2)} \ln \frac{a}{a-x}$$

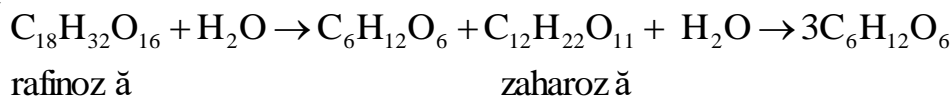
$$k_2 = \frac{x_2}{\tau(x_1 + x_2)} \ln \frac{a}{a-x}$$

Reacții consecutive

Consecutive se numesc acele reacții, care decurg prin etape intermediare



De exemplu



Viteza reacției de transformare (A) în (B)

$$-\frac{dc(A)}{d\tau} = k_1 c(A) \quad (1)$$

Viteza reacției de formare a substanței (B)

$$\frac{dc_1(B)}{d\tau} = k_1 c(A)$$

Viteza reacției de transformare (B) în (E)

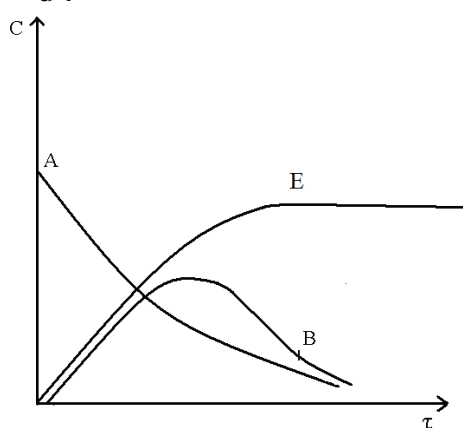
$$-\frac{dc_2(B)}{d\tau} = k_2 c(B)$$

sau variația sumară a concentrației substanței (B)

$$\frac{dc(B)}{d\tau} = k_1 c(A) - k_2 c(B)$$

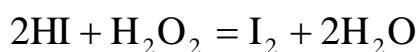
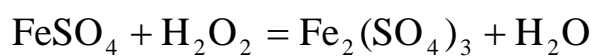
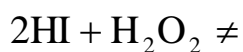
Viteza reacției de formare a substanței (E)

$$\frac{dc(E)}{d\tau} = k_2 c(B)$$



Reacții conjugate

Conjugate se numesc acele reacții complexe, în care o reacție decurge numai în prezența alteia. De exemplu:



Metodele de determinare ale ordinului de reacție

Determinarea ordinului de reacție este foarte importantă pentru studierea mecanismului.

Deosebim ordin sumar și parțial.

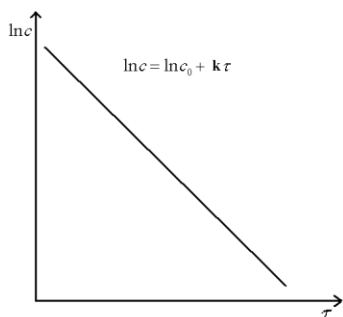
Metode integrale

Ordinul parțial se determină prin mai multe moduri

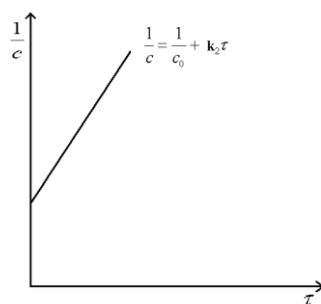
1. Metoda înlocuirii
2. Metoda grafică
3. Determinarea ordinului de reacție după timpul de înjumătățire

Metoda grafică

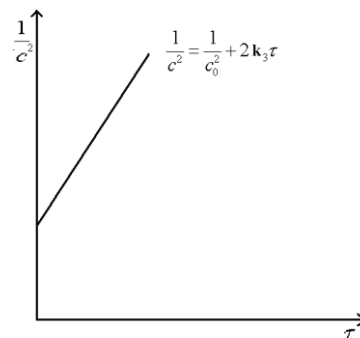
Pentru reacții de ordinul întâi
trei



Pentru reacții de ordinul doi



Pentru reacții de ordinul



Determinarea ordinului de reacție după timpul de înjumătățire

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0 (A)}{2k_0}; \quad \text{ordinul } 0$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0,6932}{k_1}; \quad \text{ordinul I}$$

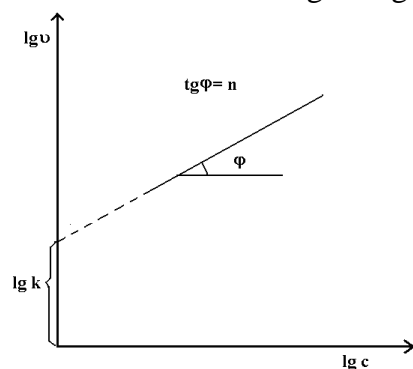
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 c_0 (A)}; \quad \text{ordinul II}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k_3 c_0^2 (A)}; \quad \text{ordinul III}$$

Metode diferențiale

1. Metoda izolării sau metoda excesului reagenților (metoda van't Hoff)

$$\mathcal{G} = kc^n \longrightarrow \lg \mathcal{G} = \lg k + n \lg c$$



2. metoda van't Hoff

$$-\frac{dc_1}{d\tau} = kc_1^n \quad -\frac{dc_2}{d\tau} = kc_2^n$$

După împărțirea primei ecuații la a doua și logaritmare ulterioară, obținem

$$n = \frac{\lg \frac{dc_1}{d\tau} - \lg \frac{dc_2}{d\tau}}{\lg c_1 - \lg c_2}$$

Sau la rezolvarea problemelor, ecuația se utilizează în forma

$$n = \frac{\lg \frac{\Delta c_1}{\Delta \tau} - \lg \frac{\Delta c_2}{\Delta \tau}}{\lg c_1 - \lg c_2}$$

Influența temperaturii asupra vitezei reacției chimice. Ecuația lui Arrhenius.

Conform regulii van't Hoff

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}; \quad v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}; \quad k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}$$

unde γ – coeficientul de temperatură al vitezei de reacție

Utilizăm ecuațiile izobarei sau izocorei

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

Admitem că

$$\Delta H = E_1 - E_2 \quad (2)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (3)$$

Având în vedere ecuația (2) și (3), ecuația (1) devine

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}$$

Care poate fi scrisă în modul următor

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B$$

$$B = 0 \quad \text{atunci} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (4) - \text{ecuația lui Arrhenius}$$

$$\text{Separăm variabilele} \quad d \ln k = \frac{E}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (5)$$

Luăm integrala nedefinită și obținem

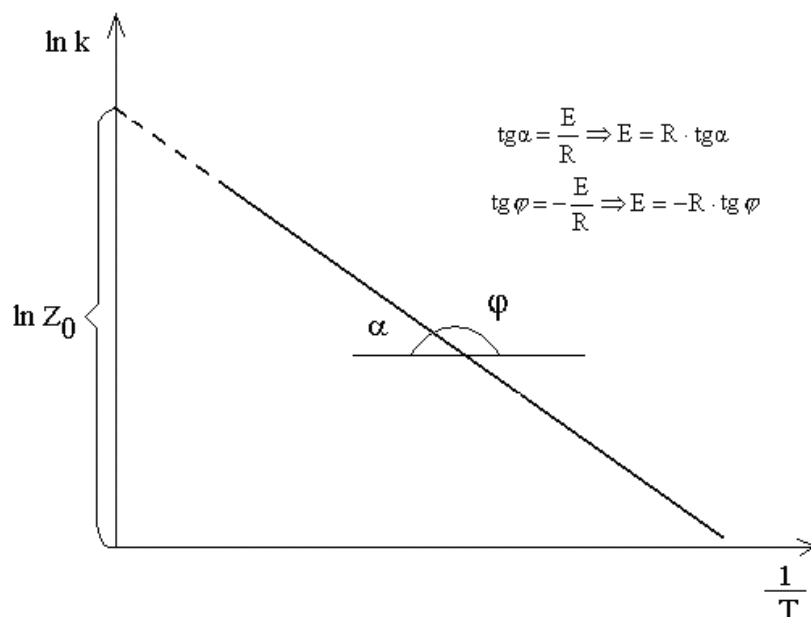
$$\ln k = \ln Z_0 - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

$$\text{sau} \quad k = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{ecuația lui Arrhenius}$$

Z_0 – numărul total de ciocniri în decurs de 1s într-un litru.

Din ecuația (6) rezultă că $\ln k$ este funcție de $(1/T)$

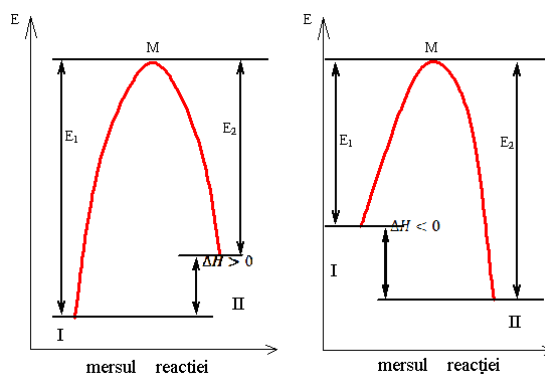
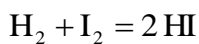
$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$$



Luăm integrala definită a ecuației (5) și obținem

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \Rightarrow E = \frac{R T_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}$$

Teoria ciocnirilor active a lui Arrhenius.



Legea repartiției lui Maxwell – Boltzman $N = N_0 e^{-\frac{E}{RT}}$

Legătura între viteza reacției chimice și energia de activare

Fie că avem un amestec din două gaze. Să presupunem că active vor fi acele molecule, energia de activare a cărora este mai mare decât E_1 a primului gaz și E_2 a gazului al doilea.

Numărul moleculelor active ale primului gaz $v_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}}$

Numărul moleculelor active ale celui de-al doilea gaz $v_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}}$

Numărul ciocnirilor moleculelor active

$$Z = v_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot v_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} = v_1 \cdot v_2 \cdot e^{-\frac{-(E_1+E_2)}{RT}} = v_1 \cdot v_2 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

$$-\frac{dv}{d\tau} = Z = P v_1 \cdot v_2 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

P – factor de probabilitate sau factor steric.

v_1 - numărul moleculelor primului gaz în 1 cm^3 , iar în 1 litru va fi $1000 \cdot v_1$, ceea ce reprezintă $\frac{1000 \cdot v_1}{N_A}$ mol a primului gaz într-un litru

Astfel

$$c_1 = \frac{1000 \cdot v_1}{N_A}; \quad (3)$$

Analogic pentru cel de-al doilea gaz

$$c_2 = \frac{1000 \cdot v_2}{N_A} \quad (3')$$

Viteza reacției bimoleculare

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c_1 \cdot c_2 \quad (4)$$

Diferențiem ecuația (3)

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{1000}{N_A} \cdot \frac{dv}{d\tau} \quad (5)$$

Înlocuind ecuația (3) și (5) în ecuația (4) se obține

$$-\frac{dv}{d\tau} = k \frac{1000 \cdot v_1 \cdot v_2}{N_A} \quad (6)$$

Comparând ecuațiile (2) și (6), obținem că

$$k = \frac{N_A}{1000} \cdot P \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7)$$

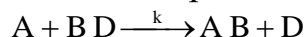
unde

$$Z_0 = \frac{N_A}{1000} \cdot P \quad (8)$$

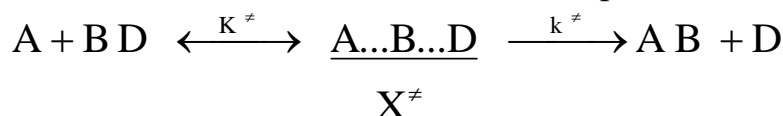
Sensul fizic al Z_0 este numărul total de ciocniri într-o unitate de volum într-o unitate de timp.

Teoria stării de tranziție

Teoria stării de tranziție a fost propusă în 1935 de către Eyring și Polanyi și permite, fara a recurge la măsurările experimentale a mărimilor cinetice, de a calcula teoretic coeficientul preexponențial Z_0 în ec.7 și energia de activare, adică, în cele din urmă viteza absolută la orice temperatură.



Să analizăm schematic mecanismul ciocnirii între două particule în reacția



Viteza reacției conform ecuației reacției

$$v_1 = k \cdot c(A) \cdot c(BD) \quad (1)$$

Viteza reacției

$$v_2 = k^\ddagger \cdot c(X^\ddagger) \quad (2)$$

Constanta de echilibru

$$K^\ddagger = \frac{c(X^\ddagger)}{c(A) \cdot c(BD)} \quad (3)$$

determinăm

$$c(X^\ddagger) = K^\ddagger c(A) \cdot c(BD) \quad (4)$$

Înlocuim ecuația (4) în ecuația (2)

$$v_2 = k^\ddagger \cdot K^\ddagger \cdot c(A) \cdot c(BD) \quad (5)$$

$$v_1 = v_2 \quad \text{atunci} \quad k = k^\ddagger \cdot K^\ddagger \quad (6)$$

Având în vedere că din calculele termodinamicii statistice, rezultă că

$$k^\ddagger = \frac{RT}{N_A \cdot h}, \quad (7)$$

Unde h – constanta lui Planck

Înlocuind ecuația (7) în ecuația (6) se obține

$$k = \frac{RT}{N_A \cdot h} \cdot K^\ddagger \quad (8)$$

Având în vedere ecuațiile

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger; \quad \Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad \text{de unde} \quad K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (9)$$

Substituim ecuația (9) în (8), obținem

$$k = \frac{RT}{N_A \cdot h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Notăm

$$Z_0 = \frac{RT}{N_A \cdot h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad \text{obtinem} \quad k = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

deoarece $e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = e^{-\frac{E}{RT}}$,

factorul de probabilitate

$$P = e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

Reacții în lanț

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ – reacție în lanț liniar

$Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl^\bullet$ – inițierea lanțului

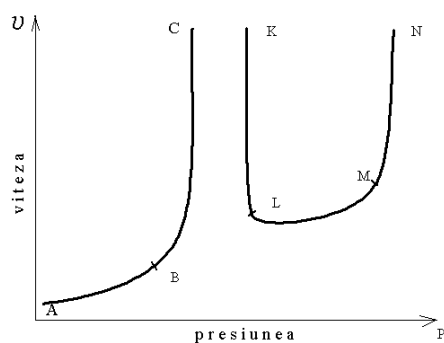
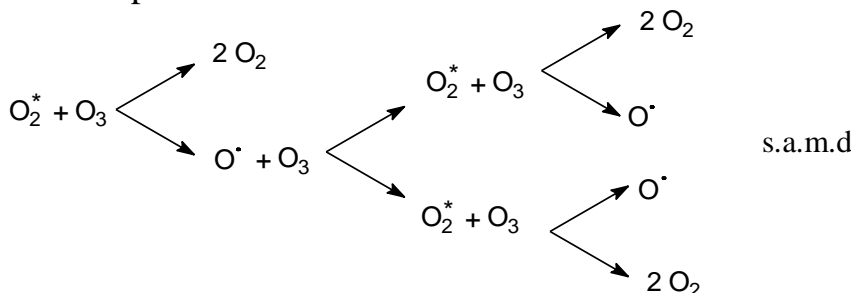
$H_2 + Cl^\bullet \rightarrow HCl + H^\bullet$ – creșterea lanțului

$H^\bullet + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^\bullet$ – dezvoltarea lanțului

$H^\bullet + H^\bullet \rightarrow H_2$; $H^\bullet + Cl^\bullet \rightarrow HCl$; $Cl^\bullet + Cl^\bullet \rightarrow Cl_2$ – întreruperea lanțului

Exemplu de reacție în lanț ramificat:

Descompunerea ozonului



Regiunea AB corespunde reacției lente sub limita inferioară a exploziei B. Apoi viteza reacției crește rapid. După atingerea limitei superioare de explozie (C) reacția la fel de rapid se încetinește, apoi viteza sa crește lent cu creșterea presiunii, pînă la atingerea exploziei termice în punctul M.

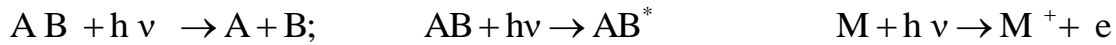
Reacții fotochimice

La reacțiile fotochimice se referă toate acele reacții în care energia necesară pentru petrecerea lor sau excitarea lor este furnizată sub formă de unde electromagnetice cu frecvențe diferite.

Fiecare reacție fotochimică se petrece în două etape

☀️ etapa primară, petrecută sub acțiunea luminii

☀️ etapa secundară, etapa de „întuneric”



Legea Stark-Einstein (1912):

Fiecare moleculă care reacționează sub influența luminii absoarbe un cuant de energie luminoasă sau un cuant de energie absorbit provoacă numai un proces chimic primar. Astfel, cantitatea de energie absorbită de către un mol de substanță va fi

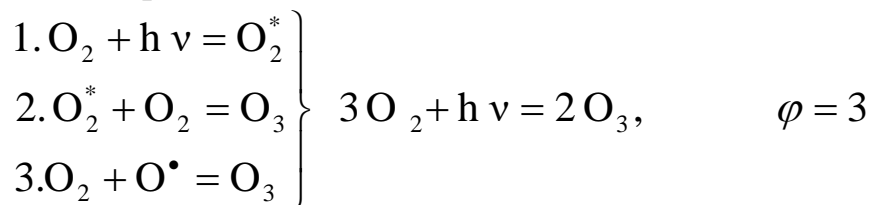
$$E = N_A \cdot h \nu = N_A \cdot h \frac{c}{\lambda},$$

c – viteza luminii

Randamentul cuantic al reacției fotochimice ϕ arată raportul numărului de molecule N, care au suferit transformări chimice în rezultatul proceselor primare și secundare, către numărul cuantelor n (hv) ai energiei absorbite.

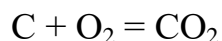
$$\phi = \frac{N}{n(h\nu)}$$

De exemplu:



Particularitățile reacțiilor eterogene

În sistemele eterogene, procesele fizico-chimice au loc la interfața de separare a fazelor sau în stratul superficial



1. Difuzia substanțelor reactante spre suprafața catalizatorului
2. Adsorbția chimică a reactanților
3. Reacția chimică
4. Difuzia produselor de reacție de la suprafața catalizatorului

Prima lege a lui Fick
$$d n = -D \frac{d c}{d x} S d \tau$$

Viteza de difuzie
$$\frac{d n}{d \tau} = -D \frac{d c}{d x} S$$

Ecuția Langmuir
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{b P}{1 + b P} \quad b = \frac{k_a}{k_d}$$

Ecuțiile cinetice și ordinul reacțiilor eterogene

Viteza reacției eterogene în fază gazoasă reprezintă cantitatea de substanță, care reacționează într-o unitate de timp, pe o unitate de suprafață.

$$g = \frac{1}{S} \frac{dx}{d\tau} \quad (1)$$

$$g = k' \Gamma \quad (2)$$

Conform legii acțiunii maselor viteza este proporțională concentrației superficiale a substanței reactante, care la rândul său depinde de valoarea adsorbției Γ .

Rezultă că $\frac{dx}{d\tau} = k \Gamma$, unde $k = S \cdot k'$

Folosind ecuația Langmuir, rezultă $\frac{dx}{d\tau} = k \Gamma_{\infty} \frac{bP}{1 + bP}$

1. Dacă $P \leq 1$, atunci $bP \ll 1$

$$\frac{dx}{d\tau} = k \frac{\Gamma_{\infty} b \cdot P}{1 + bP} = k_1 P \quad k_1 = k \Gamma_{\infty} b$$

Reacție de ordinul I

2. Presiuni medii

$$\frac{dx}{d\tau} = k \frac{\Gamma_{\infty} b \cdot P}{1 + bP} = k_1 P^n, \quad \text{unde } n > 1$$

Reacție de ordin fracționar

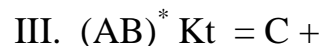
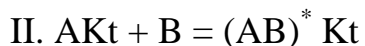
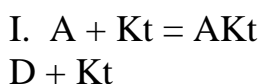
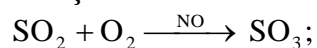
3. Presiuni înalte $bP \gg 1$

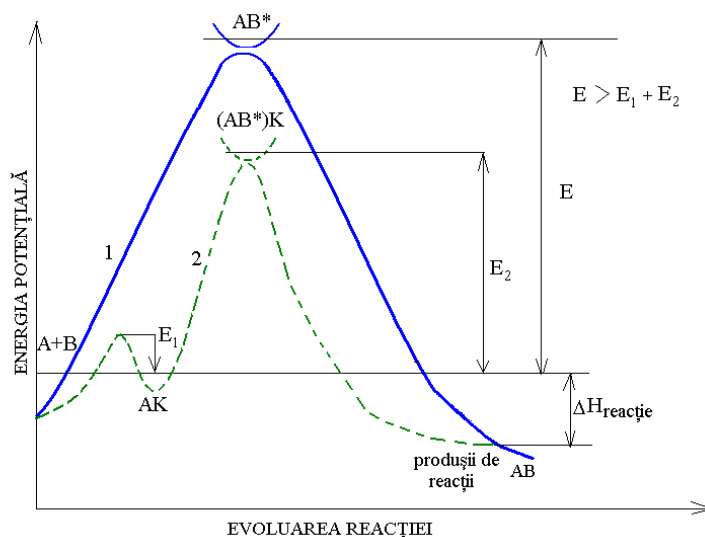
$$\frac{dx}{d\tau} = k \Gamma_{\infty}$$

Reacție de ordinul zero deoarece nu depinde de presiune.

Cataliza. Particularitățile și clasificarea proceselor catalitice.

Cataliză este numit fenomenul care constă în faptul că, prezența unor substanțe în sistem în cantități foarte mici, nestechiometrice în raport cu substanțele reactante, schimbă viteza reacției fără aflux de energie din exterior și compoziția și cantitatea substanței date după reacție rămâne aceeași ca acelea care au fost înainte de reacție.

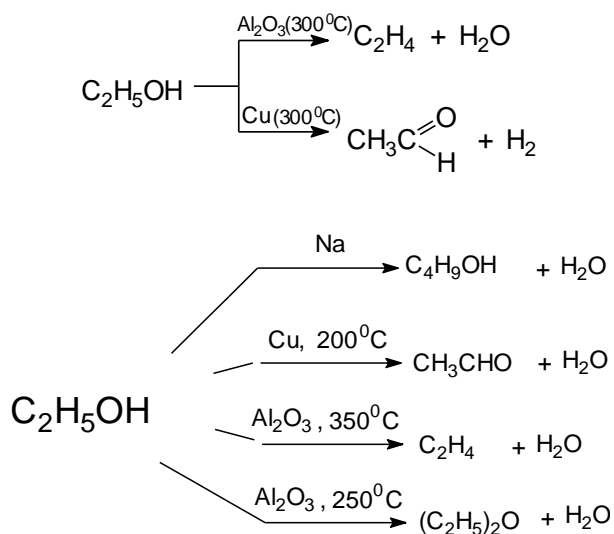




Proprietățile caracteristice ale catalizei și catalizatorilor:

1. invarianța
2. cantitatea mică a catalizatorului
3. catalizatorii în reacțiile reversibile nu deplasează poziția echilibrului chimic
4. majoritatea catalizatorilor manifestă selectivitate

Selectivitatea catalizatorului



Distingem cataliza omogenă și eterogenă.

În procesele catalitice omogene, compusul intermediar se află în aceeași fază cu substanțele reactante.

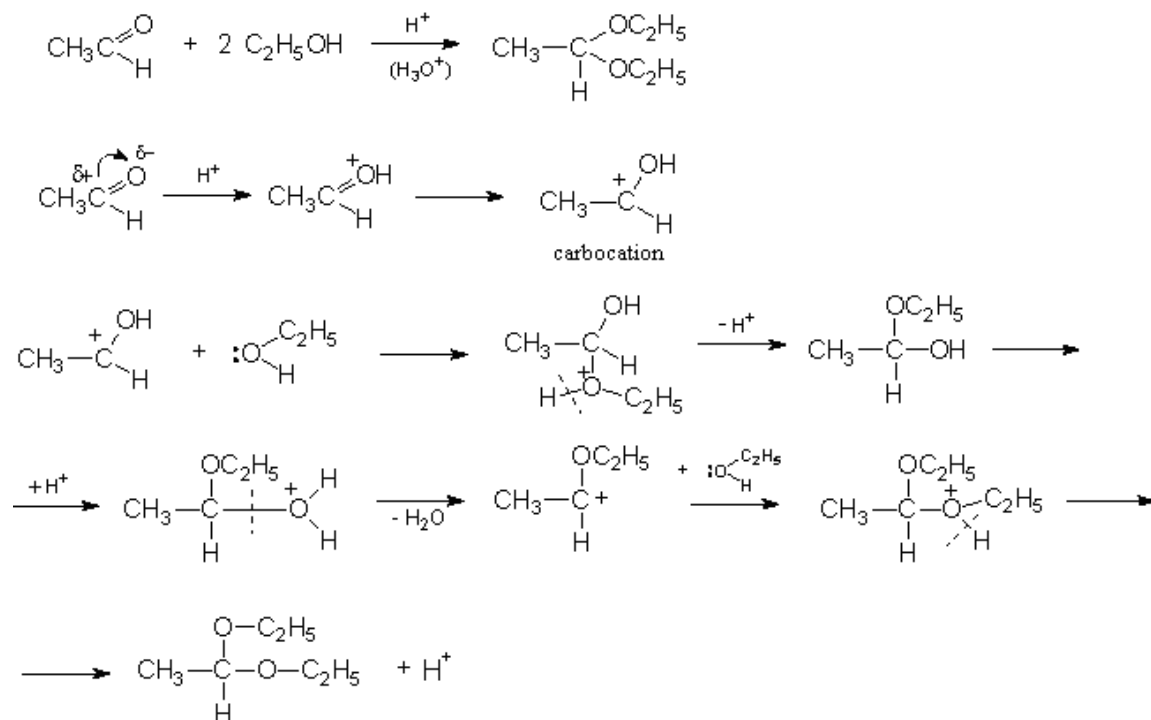
În procesele catalitice eterogene compusul intermediar se formează la interfața de separare a fazelor și în multe cazuri reprezintă un sistem de tipul chemosorbției.

În cataliza enzimatică procesul decurge prin formarea compușilor intermediari cu fermentații - compuși macromoleculari cu activitate catalitică. Fermentații din organism sunt enzimele, vitaminele, hormonii și microelementele.

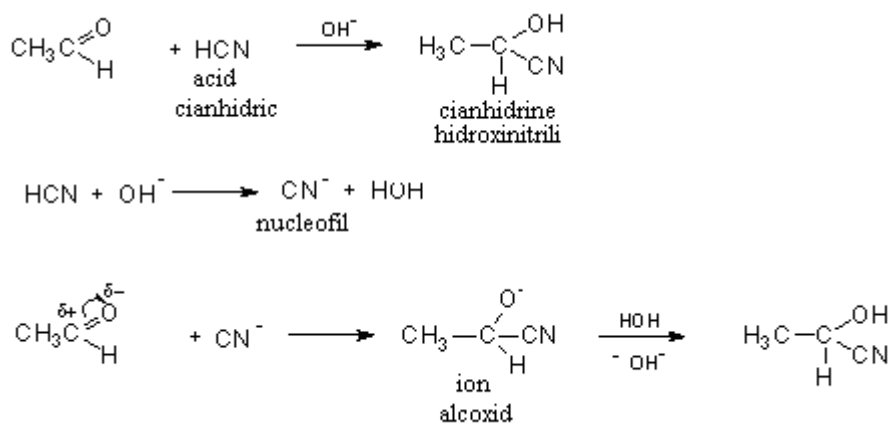
Cataliza omogenă

Cataliza acidă

Interacțiunea alchidelor cu alcoolii în mediu acid. Obținerea semiacetalilor și acetalilor.



Cataliza bazică

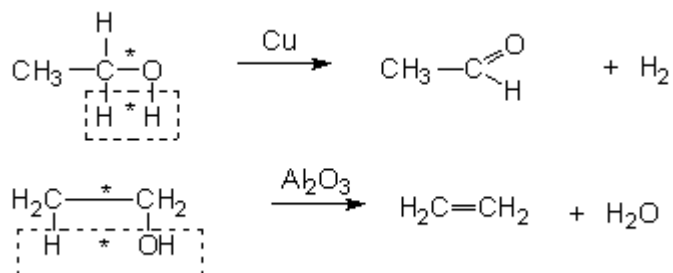


Cataliza eterogenă

Teoria multipleților (A.O. Balandin, 1917)

Conform acestei teorii, centrele active pe suprafața catalizatorului sunt multipleții, care sunt alcătuiți din mai multe centre de forță din secțiunea rețelei cristaline a catalizatorului, având configurație regulată.

Teoria multipleților pornește de la principiul corespunderii geometrice și energetice. Esența corespunderii geometrice constă în faptul că aranjarea centrelor de forță în multiplet trebuie să corespundă aranjării atomilor în moleculă.



Teoria ansamblurilor active (N.I. Kobozev, 1939)

Conform acestei teorii, procesul catalitic are loc pe un grup de atomi, numit ansamblu activ.

