

# 1. Noțiuni fundamentale de chimie; Legi de bază; Chimia și rolul ei în pregătirea inginerului

## 1.1 Metoda științifică

Numărul mare de fapte și observații în natură acumulate sub toate aspectele constituie tezaurul permanent și invariabil al științelor naturii.

Într-o sumă de cazuri studiul se reduce la observarea fenomenelor fără posibilitatea de a intervenii în desfășurarea acestora - studii observaționale. În alte cazuri se folosește pentru acumularea de cunoștințe noi experiența - se provoacă fenomene în condiții cât mai simple prin evitarea aspectelor accesorii, neesențiale.

O observație posedă valoare științifică atunci când conduce la concluzii adevărate și în afara cazului particular observat în timp și spațiu. S-a pus în evidență că orice fenomen este precedat sau urmat de alte fenomene - și de aici conceptul de efecte. O relație care stabilește cantitativ efectele se numește lege. Datorită multitudinii de fenomene și de modalități de observare s-a impus sistematizarea - clasificarea acestora.

## 1.2 Domeniile chimiei

Din punct de vedere conceptual, fizica, chimia și biologia și domeniile derivate din acestea sunt considerate științe ale naturii. Logica, matematica și informatica și domeniile derivate din acestea formează domeniul științelor exacte, iar geologia și geografia sunt științe ale pământului. Nu există delimitări stricte ale nici uneia dintre științe. Procesele naturale și artificiale, studiul structurii materiei se face cu instrumente proprii mai multor științe fundamentale. Din acest punct de vedere, fizica și chimia sunt strâns legate, astfel încât unii autori consideră analizele ca fiind de apanajul fizico-chimiei, adică acestea se servesc de instrumente și noțiuni proprii atât fizicii cât și chimiei.<sup>1</sup>

Dintre cele trei domenii fundamentale ale științelor naturii, chimia se concentrează asupra speciilor materiale, unitare și bine definite, numite substanțe. Chimia este știința care se ocupă cu studiul atomilor și combinațiilor acestora, molecule, ioni și cristale. Atomii sunt structuri complexe formate din particule ca electroni, protoni, neutroni, pozitroni, mezoni, neurino, etc.

Formal, mai multe domenii acoperă câmpul de cunoștințe al chimiei. Astfel, la baza studiului sistematic al chimiei stau *chimia anorganică* și *chimia organică*. Unii autori referă aceste două domenii ca formând împreună *chimia descriptivă*.<sup>2</sup>

În cadrul chimiei descriptive se studiază și se clasifică în funcție de structură și proprietăți combinațiile elementelor chimice. Dacă chimia anorganică se ocupă de combinațiile tuturor elementelor mai puțin cele ale carbonului, în schimb chimia organică se ocupă de combinațiile foarte numeroase ale carbonului. Desigur că această delimitare este oarecum forțată, la frontiera dintre cele două aflându-se chimia organometalică.

*Chimia sintetică* studiază metodele prin care procese chimice duc la obținerea de substanțe și stă la baza industriei chimice (Tabelul).

### O clasificare a domeniilor chimiei

chimie	descriptivă	sintetică
anorganică	anorganică descriptivă	anorganică sintetică
organică	organică descriptivă	organică sintetică

*Chimia analitică* este o ramură a chimiei care se ocupă de stabilirea compoziției și a structurii substanțelor, prin analize calitative (a căror preocupare este identificarea elementelor sau compușilor chimic care sunt conținuți într-o substanță) și cantitative (au ca scop determinarea cantităților din fiecare element sau combinație care compun o substanță ca pas premergător stabilirii structurii sau compoziției substanței). Tabelul redă plasarea domeniului chimiei analitice în funcție de structura substanțelor de studiu.

### Chimia analitică și structura substanțelor

chimie	analitică cantitativă	analitică calitativă
anorganică	anorganică cantitativă	anorganică calitativă
organică	organică cantitativă	organică calitativă

O serie de domenii și subdomenii sunt interdisciplinare chimiei.

Biologia, fizica, geologia, informatica și matematica au contribuit la formarea domeniilor de studiu interdisciplinar ca: biochimie, chimie-fizică, geochimie, chimie computațională, topologie moleculară.

### 1.3 Chimia și ingineria

Diferitele meserii cu substrat chimic - metalurgie, ceramică, extracție și prelucrare de sol sau materie vegetală sau animală își au origini îndepărtate în istorie, iar tehnicile cu care aceste meserii operează au evoluat în timp, ca o necesitate impusă de problemele de producție, eficiență, sau conservarea mediului. Rolul pe care îl joacă chimia pentru aceste domenii și nu numai este de a oferi soluții pentru analiză (chimia analitică), obținere și prelucrare (tehnologie chimică), având ramuri cu specific dedicat: chimia materialelor, chimia mediului, chimia organică, chimia anorganică, chimia fizică, biochimia, chimia macromoleculilor, etc.

## 2. Elemente chimice. Substanțe simple și compuse

### 2.1 Substanțe

Universul se compune din *materie*. În acest sens atribuit cuvântului materie, ea poate exista în două forme:

- *substanțele*, care se deplasează prin univers cu o viteză mai mică decât viteza luminii;
- *energia radiantă*, care se deplasează prin univers cu viteza luminii.

Un *corp* se poate defini ca un ansamblu de *materiale*. Ceea ce diferă corpurile de materiale este faptul că materialele pot avea o compoziție variabilă dar nu discontinuă, în timp ce corpurile pot avea o compoziție discontinuă și suprafețele de discontinuitate definesc și suprafețele de separare între diferitele materiale ce formează corpul. Mai departe, *substanțele* se definesc printr-o compoziție chimică constantă (*materiale omogene*). Termenul de *materiale (uneori substanțe) eterogene* este folosit pentru materiale ale căror compoziție este variabilă dar nu discontinuă sau pentru amestecuri de substanțe la care raportul de amestecare variază.

Pentru amestecurile de substanțe mai există două noțiuni frecvent folosite: cea de *aliaj*, care definește un amestec de metale în stare solidă și cea de *soluție* care este folosită pentru amestecuri de substanțe în stare solidă cât și lichidă. Ulterior noțiunea de aliaj și-a extins conceptul astfel încât astăzi se numesc aliaje și soluțiile solide ale metalelor cu mici cantități de carburi metalice și oxizi metalici.

Studiul chimic al unei substanțe oferă soluții pentru compoziția substanțelor, proprietățile lor fizice și chimice și pentru reacțiile substanțelor.

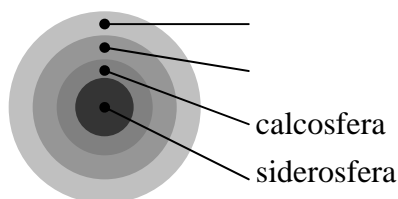
### 2.2 Distribuția elementelor în natură

Materialele (atât omogene cât și eterogene) sunt constituite la rândul lor din părți și mai mici, numite elemente chimice. Un *element chimic* se definește ca cea mai mică parte de substanță care poate fi decelată prin metode fizice și chimice obișnuite.

Fac excepție de la metodele fizice și chimice obișnuite procesele nucleare ca fuziunea și fisiunea.

Mai multe elemente chimice (de același fel sau diferite) se pot combina pentru a forma ansambluri de elemente între care se stabilesc *legături chimice*. Atunci când un ansamblu de elemente nu poate fi decelat prin metode fizice obișnuite, el este o *moleculă chimică (compus chimic)*. În natură elementele se găsesc într-o diversitate de *stări chimice*: sub formă de combinații, în stare nativă, sau în stare ionizată și de *stări fizice*: solidă, lichidă, gazoasă sau plasmatică.

Planeta noastră, conform studiilor cu unde seismice<sup>3</sup> este compusă din următoarele părți (figura):

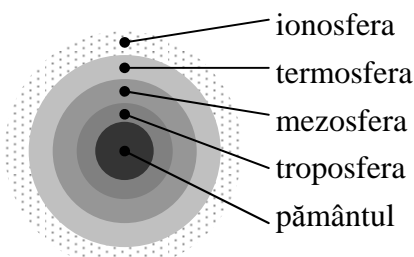


Zone structurale ale pământului rezultate din analize cu unde seismice

*Siderosfera sau magmasfera* (2900 – 6370)km este zona cea mai profundă și este formată dintr-o topitură de Fe și Ni, *calcosfera* (1200 – 2900)km este zona intermediară și este formată din sulfuri și oxizi de metale grele iar *litosfera* (0 – 1200)km este zona exterioară care este la rândul ei formată din două pături: pătura inferioară (120 – 1200)km care este compusă din silicați bogăți în Mg și pătura exterioară (0 – 120)km care este de fapt și scoarța terestră și care este alcătuită din compuși oxigenați, silicați, aluminosilicați, etc.

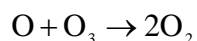
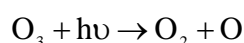
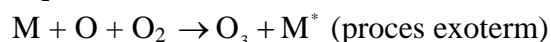
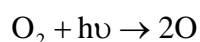
Cea mai accesibilă zonă pentru om a planetei este evident scoarța terestră. S-au făcut diferite determinări ale compoziției acesteia. Aceste determinări ne arată că după oxigen (49%) și siliciu (26%), ca abundență în scoarța urmează Al 8.8%; Fe 5.1%; Ca 3.6%; Na 2.84%; K 2.60%; Mg 2.1%; Ti 0.6%. Restul elementelor sunt răspândite în proporție de 0.52%. Elementele cu număr atomic mai mare decât al Ni sunt rare. Cel mai frecvent, elementele chimice se găsesc răspândite în scoarța terestră sub formă de minerale (combinații chimice în stare solidă). Atunci când un mineral se găsește răspândit în cantități mari astfel încât să poată fi exploatat, acesta se numește minereu.

Atmosfera este zona gazoasă care înconjură pământul și formează împreună cu acesta *ecosistemul Terrei*. Compoziția chimică a atmosferei este relativ constantă până la 57 km de la suprafața pământului. Determinări ale compoziției chimice a atmosferei au arătat că în procente volumice aceasta conține 78% N<sub>2</sub>, 20.95% O<sub>2</sub>, 0.93% Ar, 0.03% CO<sub>2</sub>, și în cantități mai mici alți compuși chimici.



*Zone structurale ale atmosferei pământului*

Regiunea inferioară (figura) se numește *troposferă* (0-10)km și în ea se petrec fenomenele meteorologice. Urmează *stratosferă* (10-60)km, în care temperatura crește pe verticală. În *mezosferă* temperatura scade din nou, iar în regiunea superioară a atmosferei, în *termosferă* (la peste 100 km), temperatura crește din nou datorită disocierii și recombinării atomilor, prin absorbție de energie luminoasă.<sup>4</sup> În *ionosferă*, la înălțimi foarte mari, au loc fotoionizări, datorită radiațiilor X și ultraviolete, emise de soare. Studii de mecanism de reacție au arătat că reacțiile ce au loc în ionosferă sunt de tipul:



unde M este molecula stabilă iar M\* este molecula activată.

Abundența elementelor în univers nu depășește 1% pe element și descrește cu numărul atomic. *Luna* conține roci la suprafața sa similare cu cele de pe Pământ (silicați). *Mercurul* nu poate reține gazele în atmosferă, fiind un corp ceresc fără atmosferă. *Venusul* are densitatea aproximativ aceeași cu a Pământului și este formată din CO<sub>2</sub> și gaze sulfuroase. În atmosfera *Soarelui* există: hidrogen, heliu, carbon, azot, oxigen în cantități mai mari și sodiu, potasiu, magneziu, calciu, aluminiu, siliciu, sulf, seleniu, elemente 3d (Ti – Zn).

La temperaturi de zeci de mii de grade, toate elementele sunt sub formă de ioni; la mii de grade sunt formă de atomi liberi; pe Pământ, starea normală a elementelor este cea de combinație chimică. Sub formă atomică există numai gazele rare. Corespunzător structurilor învelișurilor electronice, elementele se clasifică în: heliu, hidrogen, elemente s și p, elemente d și f.

Dacă o substanță conține un același tip de elemente atunci se numește *substanță simplă*.

Substanțele simple reprezintă de fapt starea naturală în care pot exista elementele la o anumită temperatură.

Din punct de vedere structural, elementele pot exista în următoarele forme în substanțe simple:

- în formă *monoelementală* (cazul gazelor monoatomice);
- în formă *moleculară* (ansamblu molecule formate dintr-un număr finit și mic de elemente de același fel);
- în formă *reticulară* (ansamblu în stare solidă format dintr-un număr mare de elemente de același fel);

*Alotropia* este un fenomen caracteristic substanțelor simple prin care un element poate exista în diferite forme cristaline (*alotropie de formă*) sau în diferite forme (*structuri*) moleculare (*alotropie de poziție*). Toate elementele cu structuri poliatomice au forme alotrope, în afară de Si, Ge, Bi și Te care sunt monotrope. Dintre cele cu molecule biatomice doar oxigenul există ca O<sub>2</sub> și O<sub>3</sub>. Alotropia este determinată de tipul legăturilor chimice și structurilor moleculare și cristaline pe care le pot realiza atomii unui element.

Legăturile în cadrul formelor alotropice se realizează fie prin orbitali atomici puri, fie prin orbitali hibridi.

Câteva exemple de forme alotropice ar fi:

- *Sn* apare sub două forme: cubică și rețea compactă asemănătoare cu rețelele metalice la care se pun în comun doar electroni din substratul p nu și din orbitalul s;
- *S* se prezintă în stare solidă și lichidă sub formă de molecule octaatomice (S<sub>8</sub>) iar peste 400 °C în stare de gaz moleculele vor avea structura S<sub>2</sub> similar în structură cu O din aceeași grupă;
- *O* prezintă două forme alotropice O<sub>2</sub> și O<sub>3</sub> al căror echilibru a fost discutat la prezentarea ionosferei (ecuația 1.1);
- *P* în stare nativă are o moleculă cu 4 atomi, P<sub>4</sub> care trece la 800 °C în P<sub>2</sub> care are aceeași structură și proprietăți cu molecula de azot, N<sub>2</sub>;
- La *B* forme alotropice apar numai peste 1000 °C, structurile cristaline fiind complicate.

O primă clasificare a elementelor chimice se poate face în metale, nemetale și elemente inerte (gaze rare):

- *Metalele* au structuri cristaline și formează cu precădere legături covalente metalice, numite comun legături metalice;
- *Nemetalele* formează cu precădere legături covalente. Conform regulii octetului de electroni, structurile nemetalelor derivă din cele 8 – N (N = numărul grupei) covalențe pe care atomii lor le pot forma între ei. Forma de existență a acestor elemente este de:
  - molecule biatomice, la elementele grupei a 17-a, azot și oxigen;
  - inele sau macromolecule liniare, în care fiecare atom este legat prin covalențe de doi atomi vecini, la elementele grupei a 16-a;
  - molecule tetraatomice sau rețele din două straturi duble de atomi, în care fiecare atom este legat covalent de alți trei, la elementele grupei a 15-a;
  - rețele tridimensionale, la elementele grupei a 14-a.
- *Gazele rare* se prezintă aproape totdeauna sub formă monoatomică, deoarece stratul exterior este complet ocupat cu electroni și pot forma foarte greu legături chimice.

### 2.3 Combinații chimice

Teoretic, toate elementele se pot combina între ele potrivit legilor combinării chimice. Există aproximativ 500000 de combinații chimice descoperite.<sup>5</sup> Cele mai frecvente combinații chimice sunt:

- Combinații binare

*hidrurile* - combinații ale elementelor cu hidrogenul. Exemple: LiH care este o hidrură ionică; HCl care este o hidrură covalentă;

*halogenurile* - combinații ale elementelor cu halogenii. He, Ne, Ar nu formează halogenuri. Ele sunt covalente sau ionice;

*oxizii* - compuși ai elementelor cu oxigenul care sunt compuși ionici sau covalenți.

*sulfurile, arseniurile, siliciuri* - combinații frecvent întâlnite în reacțiile chimice și în natură;

- Combinații complexe (coordinative)

Combinațiile complexe sau coordinative rezultă din combinarea moleculelor sau ionilor cu alte molecule sau ioni.<sup>6</sup> Un *complex* are un *atom sau ion central*, în jurul căruia se coordonează mai multe molecule neutre sau ioni de semn contrar, denumiți *liganzi*. Atomul central este de obicei acceptor de electroni iar liganzii, donori de electroni. Numărul de liganzi din jurul unui atom este denumit *număr de coordinare* (N.C.).

El are valoarea 2 – 9 în complecși, uzual 4 în complecșii tetraedrici și 6 în cei octaedrici. În cristalele complexe, N.C. este maximum 14. Numărul de liganzi depinde de numărul de orbitali disponibili ai atomului central, de gradul lor de ocupare cu electroni, de natura legăturii chimice atom - ligand și de factori sterici.

- Compușii intermetalici

După intensitatea interacțiunilor metal – metal și metal – nemetal, metalele sunt clasificate astfel:

- metale care nu interacționează în fază lichidă și solidă;
- metale miscibile în stare lichidă și care formează eutectice în stare solidă (exemplu: 1.4% Ag + 40% Cd + 13.3% Sn);
- metale care formează soluții solide în fază lichidă și solidă, în orice proporție (exemple: Au (s<sup>1</sup>) și Ag (s<sup>1</sup>));
- metale care formează compuși intermetalici.

Compușii intermetalici au structuri cristaline complicate și proprietăți diferite de cele ale metalelor inițiale. Ei au conductibilități termice inferioare și rezistențe mecanice și puncte de topire superioare celor ale metalelor inițiale (tabelul).

Exemplu:

**Valori puncte de topire și conductibilități electrice în substanțe simple și în amestec**

Substanța	Mg	β-Sn	Mg <sub>2</sub> Sn
Puncte de topire(°C)	650	231.8	795
Conductibilitate electrică	20.4	7.2	0.1

Aceste date indică legături interatomice mixte (metalice, covalente și ionice).

În general compușii intermetalici cu legături predominant metalice și ionic-covalente nu sunt compuși stoechiometrici și se numesc compuși bertolidici (exemplu: TiO, compoziția lui variind între TiO<sub>0.7</sub> la TiO<sub>1.3</sub>). Compușii stoechiometrici (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, etc.) se numesc compuși daltonici.

## 2.4 Formule chimice

Compoziția chimică a substanțelor se redă prin *formule* care se clasifică în felul următor<sup>7</sup>:

- *Formulele brute* exprimă compoziția substanței prin numărul de atomi din fiecare element în raport cu unul dintre elemente. Astfel, cunoscând masele atomice ale elementelor, se poate ușor calcula numărul de atomi din fiecare element, în raport cu unul dintre elemente. Se împarte conținutul procentual din fiecare element la masa atomică a elementului; raporturile obținute se împart la cel mai mic dintre ele. Exemple de formule brute: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CH, CH<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>PN.

**Exemplu.** Să se calculeze formula brută a clorurii de calciu (anhidre) știind că substanța conține 36.1% Ca și 63.9% Cl.

Rezolvare: Ca            36.1%            Cl            63.9%

                  36.1/40.08 = 0.90            63.9/35.453 = 1.80

                  0.9/0.9 = 1                    1.8/0.9 = 2

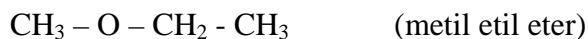
Din calculele de mai sus rezultă că formula brută a clorurii de calciu este Ca<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub> sau CaCl<sub>2</sub>. Această formulă are următoarea semnificație: în clorura de calciu raportul dintre numărul de atomi de calciu și numărul de atomi de clor este 1:2.

- *Formulele moleculare* redau numărul de atomi ai fiecărui element cuprinși într-o moleculă, atunci când se cunoaște masa moleculară a substanței. Pentru a stabili formula moleculară se determină experimental formula brută și masa moleculară, M a substanței. Se poate ca formula brută să coincidă cu formula moleculară sau poate fi multiplu întreg al acesteia. Exemple de formule moleculare: P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Cl<sub>6</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>.

- *Formulele raționale* exprimă grupele structurale din moleculă (mai ales la compușii organici).

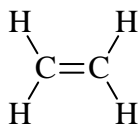
**Exemplu.** În câte formule raționale poate fi prezentată molecula  $C_3H_8O$ ?

Rezolvare: Molecula poate fi reprezentată în trei formule raționale:

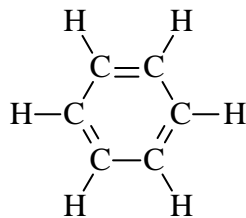


*Formulele structurale* redau structura moleculelor.

**Exemple:**



Etenă



Benzen

## 2.5 Cantitatea de substanță

Compoziția chimică a unui sistem multicomponent este exprimată în mai multe moduri. Parametrul de compoziție se dă de obicei în fracții molare, molarități, molalități sau concentrații procentuale.

*Molul* reprezintă cantitatea de substanță care conține atâtea specii (atomi, molecule, ioni, unități de formule, electroni sau alte entități specificate) câți atomi există în 12 g din izotopul  $^{12}C$  adică  $N_A \approx 6.023 \cdot 10^{23}$  electroni/mol,  $N_A$  fiind numărul lui Avogadro.<sup>8</sup> Numărul de moli, notat cu  $n$ , este dat de relația  $n = N/N_A$  și reprezintă cantitatea de substanță ce conține  $N$  entități specificate.

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

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

$$X_m = X/n$$

unde  $X$  este o proprietate extensivă iar  $n$  este numărul de moli din probă și  $X_m$  este proprietatea molară (exemplu:  $V_m$ , volumul molar) asociată proprietății extensive  $X$ .

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

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

$$M = m/n, [M] = g \cdot mol^{-1}$$

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

$$c_m = n/V_s, [c_m] = mol \cdot l^{-1} = M$$

*Concentrația molală* sau *molalitatea*  $m_m$  este numărul de moli de substanță dizolvată raportată la masa de solvent folosit pentru a prepara soluția:

$$m_m = n/m_s, [m_m] = mol \cdot kg^{-1}$$

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

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

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

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

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

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

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

$m_j$  este masa componentului  $j$ .

Concentrația procentuală de volum  $c_p(V_j)$  indică ce volum de substanță pură se află în 100 ml ( $100 \text{ cm}^3$ ) de amestec:

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

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

$V_j$  este volumul componentului  $j$ .

Alte mărimi frecvent utilizate pentru amestecuri sunt:

Fracția molară<sup>9</sup>  $x_j$  a componentului  $j$  din amestecul cu  $J$  componenți:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j}$$

- Proprietăți: 1)  $\sum_j x_j = 1$ ; pentru un amestec binar,  $x_1 + x_2 = 1$ ;  
2)  $0 < x_j < 1$ ;  $x_j = 0 \Rightarrow$  componentul  $j$  nu există în amestec;  
3)  $x_j = 1 \Rightarrow$  componentul  $j$  este în stare pură;

**Exemplu.** Să se demonstreze că fracția molară este o mărime intensivă.

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

$$\alpha_1 : \alpha_2 : \dots : \alpha_j$$

(cum ar fi pentru  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ,  $\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 = 2 : 4 : 2 = 1 : 2 : 1 = \dots$ ) și numărul de moli  $n$ . Din cele  $N = n \cdot N_A$  molecule ale amestecului, pentru a respecta proporția (10), numărul de molecule din componentul  $j$  este  $N_j = N \cdot \alpha_j / \sum_j \alpha_j$ . Fracția molară a amestecului cu compoziția dată de proporție este:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j} = \frac{\frac{N_j}{N_A}}{\sum_j \frac{N_j}{N_A}} = \frac{N_j}{\sum_j N_j} = \frac{N \cdot \alpha_j / \sum_j \alpha_j}{\sum_j N \cdot \alpha_j / \sum_j \alpha_j} = \frac{\alpha_j}{\sum_j \alpha_j}$$

Expresia rezultată nu depinde decât de compoziția dată de proporție și nu depinde de numărul de moli sau molecule implicate așa că este o mărime intensivă.

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

$$\rho = \frac{\sum_j m_j}{\sum_j V_j}$$

**Exemplu.** Să se demonstreze că densitatea este o mărime intensivă.<sup>10</sup>

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

$$\rho = \frac{\sum_j n_j M_j}{\sum_j V_j} = \frac{\sum_j n \cdot x_j M_j}{\sum_j V_j / n} = \frac{\sum_j x_j M_j}{V_m} \quad (13)$$

Formula (13) este o expresie în care intervin numai mărimi intensive ( $x_j$ ,  $M_j$  și  $V_m$ ) și atunci definește o mărime intensivă.

### 3. Structura atomului și sistemul periodic al elementelor; proprietăți

#### 3.1 Conceptul de sistem chimic

Observațiile acumulate cu privire la natură și societate conduc cu necesitate, la o serie de concluzii de maximă generalitate. Una dintre acestea este *organizarea sistemică a lumii*.

Atât în natură cât și în societate *relațiile* dintre anumite obiecte, procese, părți, determină organizarea acestora în *sisteme*. Vom denumi sistem un ansamblu de elemente (obiecte, ființe, particule, procese, legi, concepte, simboluri) între care se pot stabili relații specifice, ce conferă întregului ansamblu anumite caracteristici proprii (o anumită individualitate).

**Exemple:**

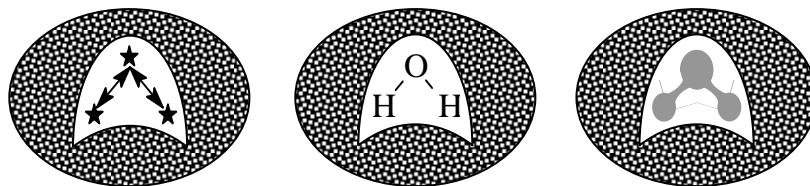
1. Relațiile care se stabilesc în organismul unui mamifer, între părțile sale componente sunt diferite de relațiile organism – mediu; acestea asigură organismului însușiri specifice

(individualitate).

2. Relațiile existente în cadrul unei întreprinderi (între oameni, între oameni și mașini, relațiile între secții sau între liniile tehnologice) diferite de relațiile întreprindere – societate, asigură individualitatea relativă a întreprinderii; aceasta poate fi considerată ca fiind un sistem.

Se poate observa că *însușirile unui sistem nu se reduc la suma însușirilor elementelor componente ale sistemului*. Dacă se consideră un ceas ca fiind un sistem format dintr-un ansamblu de piese, această mulțime de piese nu va avea proprietatea de a măsura timpul, decât atunci când ele vor fi legate într-un mod strict determinat. Așadar, *alcătuirea ansamblului duce la apariția de noi însușiri*. În multe cazuri, elementele unui sistem pot fi la rândul lor sisteme într-un nivel de organizare inferior.<sup>11</sup>

**Exemplu:** reprezentarea grafică a unui sistem chimic și mediul înconjurător (molecula de apă) (figura):



Reprezentarea grafică a moleculei de apă sub formă de graf, prin formula structurală și prin proiecție plană

În mod curent totalitatea legăturilor, dependențelor reciproce și interacțiunilor între obiecte și fenomene sunt incluse în conceptul de relație.

Prin *interacție* înțelegem un caz particular al relației, caracterizat de aceea că între două corpuri A și B se stabilesc sau există forțe de legătură.

Conceptul de relație are un sens mult mai larg și cuprinde, de exemplu, și relațiile spațiale între cele două corpuri (de ex., corpul A se află situat la 1 cm de corpul B).

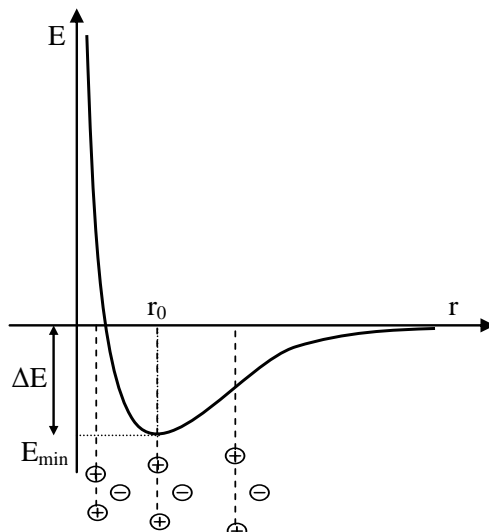
Atunci când conceptul de relație se referă la fenomene, acesta descrie dependențele cauzale dintre ele sau relațiile temporale.

Relativ la sistemele chimice, pe baza numeroaselor exemple, s-au impus în chimie următoarele principii:

P1. *Principiul interacției*. Stabilitatea sistemelor chimice, cât și capacitatea acestora de a se transforma se datorează interacțiunilor între elementele componente, respectiv între sistemul chimic considerat și alte sisteme (inclusiv mediul înconjurător).

P2. *Principiul minimei energii*. Orice sistem chimic este stabil dacă se află într-o stare de energie minimă; un sistem scos din starea sa stabilă tinde ca, în condițiile date, prin interacțiunile cu sistemele din vecinătatea sa, să evolueze spre o stare de energie minimă (identică sau diferită de starea inițială).

**Exemplu:** reprezentarea energiei de interacțiune pentru molecula ion de hidrogen,  $H_2^+$  este redată în figură.



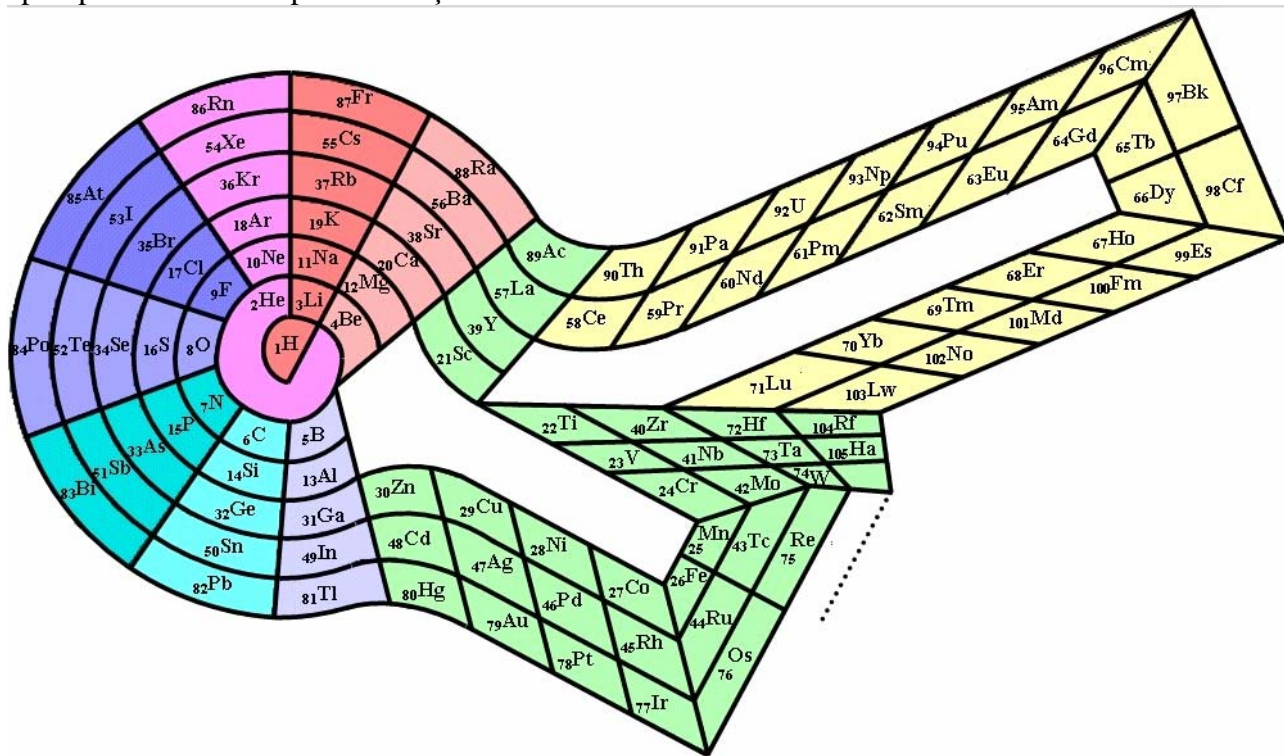
Energia de interacțiune în molecula ion de hidrogen,  $H_2^+$



### 3.2 Sistemul periodic al elementelor

Pasul cel mai important în clasificarea elementelor chimice a fost făcut de chimistul rus Dimitri I. Mendeleev, prin elaborarea sistemului său periodic, prezentat în 1869. Ulterior, diferiți autori au propus modele îmbunătățite de reprezentare și clasificare a elementelor.<sup>12</sup>

În figură se prezintă o versiune modificată a sistemului periodic în spirală, poate cea mai aproape de realitate reprezentare și clasificare a elementelor:



În comparație cu alți chimiști, care nu acordau o importanță deosebită legăturii între masa atomică și valență, Mendeleev considera că *masa atomică este proprietatea de bază care determină și celelalte însușiri ale elementelor*. Urmând acest principiu, el a aranjat elementele chimice în ordinea crescândă a maselor atomice, pe mai multe niveluri unul lângă altul, având grijă totodată ca elementele ce posedă proprietăți chimice asemănătoare să se afle întotdeauna unul sub altul.<sup>13</sup>

Așa cum a fost conceput inițial tabelul, elementele chimice erau aranjate pe 19 coloane. În 1871, Mendeleev a revizuit acest tabel, reducând numărul coloanelor la 8 prin regruparea elementelor din perioadele lungi pe două rânduri de câte 7 elemente și introducerea coloanei a 8-a, care cuprinde 3 elemente pe un rând.<sup>14</sup> În același an, lucrând independent, chimistul german Lothar Meyer propune o clasificare similară.

Cercetările efectuate de Moosley<sup>15</sup> au demonstrat că *proprietățile elementelor chimice sunt funcții periodice ale numărului atomic Z* (și nu ale masei atomice M, așa cum a crezut Mendeleev).

Atomul este alcătuit dintr-un nucleu (unde se află concentrată aproape întreaga masă a atomului) și un înveliș electronic. Nucleul are dimensiuni extrem de mici însă comparativ cu distanțele de la nucleu la electroni. De exemplu, dacă s-ar reuși comprimarea atomilor până la dimensiunea nucleului, atunci 1m<sup>3</sup> de platină (care cântărește 21500 kg) ar ocupa un spațiu de 1mm<sup>3</sup>.

Electronii sunt cele mai mici particule elementare încărcate cu sarcină electrică negativă, a căror sarcină electrică este deci cuantificată  $1e^- = -1.6 \cdot 10^{-19}C$  care se rotesc pe orbite în jurul nucleului cu viteze foarte mari (comparabile cu viteza luminii în vid,  $c = 3 \cdot 10^9 \text{ ms}^{-1}$ ). Nucleul atomului se compune din două categorii de particule elementare cu masa atomică relativă 1: protonii (încărcați cu energie electrică pozitivă  $1.6 \cdot 10^{-19}C$ ) și neutronii (neutrii electric).

*Masa atomică relativă, conform S.I. este 1/12 parte din masa atomică a izotopului <sup>12</sup>C*, standard ales datorită stabilității acestui nucleu (<sup>12</sup>C, alături de <sup>40</sup>Ca este unul dintre cele mai stabile nucleu)<sup>16</sup>, abundenței mari acestui izotop în natură și reactivității chimice scăzute.

Învelișul electronic, după cel mai recent model, cel mecanic-cuantic, are o structură

stratificată, electronii și orbitele fiind caracterizate din punct de vedere energetic prin așa-numitele numere cuantice: *numărul cuantic principal* ( $n$ ), *numărul cuantic secundar* ( $l$ ), *numărul cuantic magnetic* ( $m$ ), și în plus, caracteristic electronilor din orbite mai este și *numărul cuantic de spin* ( $s$ ).

Numărul cuantic principal  $n$  este o măsură pentru energia și raza orbitei circulare pe care gravitează electronul.<sup>17</sup> El ia valorile întregi 1, 2, 3, 4, 5, ... iar orbitele se notează cu literele K, L, M, N, O, .... Electronii care au același număr cuantic principal, adică se găsesc la aceeași distanță medie de nucleu, formează un *strat electronic*. Se poate demonstra că fiecare strat conține  $n^2$  orbite (temă!).

Electronii din același strat se disting prin numere cuantice secundare  $l$  și este o măsură pentru subnivelul energetic și semiaxa mică a orbitei și ia valori între 0 și  $l-1$ . Toate orbitele pentru care  $l = 0$  sunt circulare, celelalte sunt orbite eliptice. Toate orbitele cu același  $n$  și  $l$  diferit formează substraturile electronice ale stratului  $n$ . Fiecare substrat ( $n$  și  $l$  același) este format din  $2l+1$  orbite caracterizate de numărul cuantic magnetic  $m$ , care este o măsură pentru orientarea planurilor orbitale.

**Tabel. Tabelul periodic al elementelor**

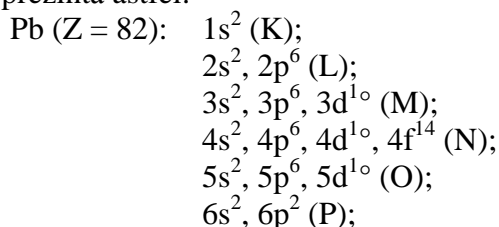
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ku	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

**Tabel. Lantanidele și actinidele sistemului periodic al elementelor**

Lantanide		<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Pm</i>	<i>Sm</i>	
	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	
	Yb	Lu						<i>Hf</i>
Actinide		<i>Ac</i>	<i>Th</i>	<i>Pa</i>	<i>U</i>	<i>Np</i>	<i>Pu</i>	
	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	
	No	Lw						<i>Ku</i>

Dacă  $m$  reprezintă proiecția momentului magnetic pe direcția câmpului magnetic al nucleului, numărul cuantic de spin  $s$  precizează sensul de rotație al electronului pe orbită.

Pe baza considerentelor menționate și a tabelului periodic al elementelor (versiunea tabelată, tabelul de mai sus), pentru fiecare element se poate determina numărul de particule elementare (protoni, neutroni, electroni) și structura sa atomică. De exemplu, pentru Pb ( $Z = 82$ ) structura electronică se prezintă astfel:<sup>18,19,20,21</sup>

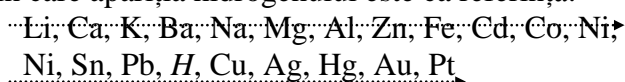


Completarea substraturilor  $6s$  și  $6p$  înaintea substraturilor  $5f$  se explică prin nivelul energetic mai mare al acestora comparativ cu nivelul energetic al substraturilor  $5f$ . Între La ( $Z = 57$ ) și Hf ( $Z = 72$ ) se completează orbitalele  $4f$ ; gruparea elementelor (numite lantanide) ținând seama de proprietăți este redată în tabelul de mai jos. De asemenea, între Ac ( $Z = 89$ ) și Ku ( $Z = 104$ ) se completează orbitalele  $5f$ , și gruparea elementelor (numite actinide) ținând seama de proprietăți este redată în același tabel de mai jos. După cum se poate observa, în sistemul periodic metalele

formează majoritatea, și sunt în număr de 65. Un număr de 18 elemente sunt considerate nemetale. Între nemetale și metale se află o categorie intermediară de semimetale, din care fac parte 9 elemente.<sup>22</sup>

În funcție de forța de atracție pe care o exercită nucleul asupra electronilor săi, elementele chimice se pot diviza în *elemente electronegative (nemetalele) care manifestă tendința de a capta electroni de la alți atomi, și elemente electropozitive (metalele) care cedează relativ ușor electroni de pe ultimul strat formând ioni pozitivi.*

Dacă ordonăm cele mai uzuale metale în ordinea ușurinței cu care cedează primul electron pentru a forma ioni încărcăți cu o sarcină pozitivă, obținem seria descrescătoare ( $\rightarrow$ ) a activității chimice a metalelor în care apariția hidrogenului este ca referință:



Dacă ordonăm cele mai uzuale nemetale în ordinea tendinței de a accepta primul electron pentru a forma ioni încărcăți cu o sarcină negativă, obținem seria electronegativității în care fluorul este referință cu electronegativitatea convențională 4.0:

4.0: F; 3.5: O; 3.0: N, Cl; 2.8: Br;  
2.5: C, S, I; 2.4: Se; 2.1: P, Te, H;

Sunt însă și metale cu electronegativitate surprinzător de mare, cum sunt:

2.4: Au; 2.2: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, At;

ceea ce face ca aceste elemente să aibă o stabilitate mai ridicată la agenții oxidanți.

În funcție de electronegativitate se stabilește și caracterul ionic sau covalent al combinațiilor; astfel, se spune că o combinație de două elemente este ionică atunci când un electron al unuia din elemente părăsește orbita atomului pentru a trece să orbiteze într-un orbital al celuilalt atom; în aceeași ordine de idei, o combinație este covalentă când legătura se formează exclusiv prin deformarea orbitelor electronice și formarea unei orbite de legătură în care vor gravita 2 electroni cu spin opus, fiecare al câte unui atom originar. În realitate însă nu există combinații 100% ionice sau 100% covalente. În tabelul de mai jos este redat, în funcție de diferența de electronegativitate a elementelor, procentul de caracter ionic al legăturii:

**Tabel. Relația între electronegativitate (X) și procentul de caracter ionic la legătura A-B**

$X_A - X_B$	% ionic	$X_A - X_B$	% ionic	$X_A - X_B$	% ionic	$X_A - X_B$	% ionic
0.2	1	1.0	22	1.8	55	2.6	82
0.4	4	1.2	30	2.0	63	2.8	86
0.6	9	1.4	39	2.2	70	3.0	89
0.8	15	1.6	47	2.4	76	3.2	92

**Exemplu.** Să se stabilească procentul de caracter ionic al următoarelor combinații: NaCl, HF, CaO, MgS, LiF, KI, AlP, CO, NO.

### 3.3 Cuantica funcțiilor orbitale

Cuantica funcțiilor orbitale înlocuiește conceptul clasic de traiectorie a electronului cu cel de funcție de undă, care definește poziția în spațiu ca amplitudine a unei unde.

Funcțiile de undă ce descriu mișcările orbitale au următoarele caracteristici:

- sunt funcții matematice care pot avea valori mari într-o regiune din spațiu, valori mici în altă regiune și 0 în restul spațiului;
- conțin toate informațiile ce se pot obține referitoare la poziția și mișcarea particulelor pe care le descriu;
- dacă valoarea funcției de undă este mare într-un punct, atunci există o probabilitate mare ca particula să se afle în acel punct, iar dacă funcția de undă are valoarea 0 atunci particula nu va fi găsită acolo;
- cu cât funcția de undă variază mai rapid de la un loc la altul, cu atât este mai mare energia cinetică a particulei pe care o descrie.

Cuantificarea nivelurilor energetice ce corespund orbitelor pe care evoluează electronii este unul din cele mai importante rezultate ale mecanicii cuantice. În baza *modelului cuantic al atomului* completarea cu electroni a orbitelor electronice respectă următoarele numere cuantice:

- numărul cuantic principal  $n$ , ia valorile 1, 2, 3, 4, 5, ... și valori diferite ale lui  $n$  corespund diferitelor straturi electronice din atom;
- numărul cuantic secundar  $l$ , ia valorile 0, 1, 2, 3, 4, ...,  $n-1$  și valori diferite ale lui  $l$  corespund momentelor unghiulare orbitale diferite, deci formei orbitelor electronice (s, p, d, f);
- numărul cuantic magnetic  $m$ , ia valorile 1, 1-1, ..., 0, ..., -1+1, -1 și valori diferite ale lui  $l$  corespund orientărilor diferite ale axelor de simetrie orbitală (x, y, z,  $x^2-y^2$ ,  $z^2$ , xy, xz, yz, ...);
- numărul cuantic de spin  $s$ , ia valorile  $-\frac{1}{2}$  și  $+\frac{1}{2}$  și corespunde sensului de mișcare a electronilor în orbite.

Completarea cu electroni a orbitelor se face cu respectarea a 2 principii:

(Pauli)	2 electroni pot ocupa aceeași orbită numai dacă au spinii opuși	(2.5)
---------	---	-------

și

(Hundt)	La completarea orbitelor cu energie egală cu electroni se ține seama că cuplajul de spin necesită energie suplimentară	(2.6)
---------	--	-------

### 3.4 Criteriile clasificării elementelor

În secolul al XIX au fost făcute mai multe încercări de clasificare a elementelor, care se cunoșteau deja în număr foarte mare. Criteriile au fost: comportarea față de oxigen (Thenard, Berzelius), față de hidrogen (Dumas), electronegativitatea și multe altele.

Legea periodicității a fost enunțată de Mendeleev (1869), astfel: „Proprietățile elementelor sunt funcție periodică de masa atomică  $A$ ”. Azi, în locul maselor atomice, se utilizează un criteriu mai sigur, numărul atomic  $Z$ . Sistemul periodic este reprezentarea acestei legi (tabelul 2.1).<sup>23, 24</sup>

Elementele au două feluri de proprietăți:

- Proprietăți neperiodice, cum sunt numărul atomic  $Z$ , masa atomică  $A$ , pe baza cărora elementele se pot așeza într-un șir crescător;
- Proprietăți periodice, cum sunt proprietățile chimice (starea de oxidare, potențialul de electrod), unele proprietăți fizice (spectre, energii de ionizare, etc. și unele proprietăți geometrice: raze atomice și ionice, volume atomice și ionice, densitatea, temperatura de topire și fierbere, etc.) care permit gruparea pe verticală a elementelor asemănătoare.

### 3.5 Clasificarea periodică a elementelor

Scriind elementele într-un șir orizontal, în ordinea crescătoare a numerelor atomice, pe care-l întrerupem la primul element cu proprietăți analoge cu ale celui din capul șirului precedent și reluând operația, scriind elementele unele sub altele, se constată că se obțin șapte șiruri orizontale, denumite *perioade*. Coloanele verticale se numesc *grupe de elemente*. Există 18 grupe și 7 perioade. Tabelul astfel obținut constituie sistemul periodic al elementelor.<sup>25</sup> În tabelul 4.1 există și câteva inversiuni de mase atomice la perechile de elemente: Co ( $Z = 27$  și  $A = 58.9$ ) și Ni ( $Z = 28$  și  $A = 58.7$ ); Ar ( $Z = 18$  și  $A = 39.9$ ) și K ( $Z = 19$  și  $A = 39.1$ ) și Te ( $Z = 52$  și  $A = 127.6$ ) și I ( $Z = 53$  și  $A = 126.9$ ), explicabile prin preponderența izotopilor mai grei în primele elemente.

### 3.6 Structura sistemului periodic

*Grupa* constituie o serie de elemente cu număr identic de electroni aflați pe ultimul strat. *Perioada* constituie o serie de elemente cu număr identic de straturi electronice.

Hidrogenul și heliul alcătuiesc perioada 1. Hidrogenul este trecut ca fiind primul element în grupa 1-a sau a 17-a, fie alături de heliu, la mijlocul tabelului, în partea superioară. Heliul, de regulă, este trecut primul în grupa gazelor rare sau inerte, numerotată grupa 18-a.

*Elementele s și p* alcătuiesc grupele 1, 2, 13 – 18, iar *elementele d și f* alcătuiesc grupele 3-12. Dintre elementele d și f distingem: 30 de elemente tranzitionale, în perioadele 4, 5 și 6; lantanidele și actinidele apar în două familii de câte 14 elemente (a ceriului și a thoriului), în perioadele 6 și 7.

Plasarea elementelor s și p în grupe este determinată de numărul de electroni din ultimul strat. De exemplu: P ( $Z = 15$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ) are 5 electroni pe ultimul strat, rezultă că aparține grupei a 15-a, fiind un element de tip p; Na ( $Z = 11$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) are 1 electron pe ultimul strat,

rezultă că aparține grupei a 1-a, fiind un element de tip s.

Plasarea elementelor d în grupe este determinată de suma numărului de electroni s de valență din ultimul strat și a electronilor d din penultimul strat. De exemplu: Sc ( $Z = 21$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ ) are  $2 + 1 = 3$  electroni și aparține grupei a 3-a.; Fe ( $Z = 26$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ ) are  $2 + 6 = 8$  electroni și aparține grupei a 8-a.

În tabelul 3.1 este redată o împărțire mai aparte a sistemului periodic, în patru grupuri: A, B, C, și D, în funcție de caracterul dominant al fiecărui element în parte.

În timp ce elementele grupate în grupa A au un caracter predominant metalic, formând rețele metalice, elementele din grupa D sunt nemetale, gaze, formând molecule monoatomice. Elementele grupei D au structură electronică  $ns^2 np^6$  de unde rezultă că moleculele lor sunt monoatomice.

Spre deosebire de acestea, elementele din grupul A au în principal, cu excepția borului, structuri metalice. Al, Ga, In, Tl nu formează între ele legături covalente. Colectivizarea electronilor din stratul de valență dă naștere unei forme speciale de legătură multiatomică, legătura metalică.

Elementele din grupa C sunt gaze (I, Br, At) iar elementele din B sunt substanțe solide care prezintă structuri variate, uneori forme alotropice.

În cadrul grupei C, halogenii formează molecule diatomice cu o legătură  $\sigma$ . Elementele azot și oxigen, spre deosebire de precedentele formează legături multiple.

Elementele din grupurile B și C cu excepția borului, azotului și oxigenului din perioada a 2-a, au structuri moleculare sau cristaline în care fiecare atom formează  $8 - n$  legături covalente cu atomi de aceeași specie. Astfel elementele din grupa a 17-a care au un electron neamperecheat (sunt monocovalente) formează între ele  $8 - 7 = 1$  legătură  $\sigma$  astfel încât moleculele lor apar diatomice. Starea de agregare se corelează cu scăderea covalenței.<sup>26</sup>

**Tabel. Blocuri în tabelul periodic al elementelor**

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ku	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
A														B		C	D

### 3.8 Proprietăți fizice periodice

Proprietățile fizice ale elementelor, cu periodicitate<sup>27</sup>, sunt: densitățile, razele atomice și ionice, volumele atomice și ionice, punctele de topire și de fierbere, energiile de ionizare, conductibilitatea termică și electrică, spectrele optice.

*Raza atomică* se exprimă în angströmi (Å) sau nm., majoritatea valorilor oscilând în jurul valorii de 1 - 2Å. Razele atomice descresc în perioade, în ordinea: metale alcaline, gaze rare, metale alcalino-pământoase, halogeni, elementele grupei a 16-a, etc. În grupe, razele atomice cresc de sus în jos, datorită creșterii numărului de straturi electronice și a numărului atomic Z.

*Raza ionică* se exprimă în angströmi (Å) sau nm. și diferă de raza atomică. Pentru a se forma un cation de metal, acesta trebuie să piardă electroni, de unde rezultă diferențele între valorile razei atomice și razei ionice, care depind și de starea de oxidare. Razele cationilor, în perioade, scad de la stânga la dreapta. În cazul formării anionilor, aceștia au surplus de electroni, iar razele anionilor sunt mai mari decât razele lor atomice. În grupe, razele cationilor și anionilor cresc de sus în jos.

*Volumul atomic* se definește ca fiind raportul dintre masa atomică și densitate. Volumul atomic este volumul unui atom-gram dintr-un element. Volumele atomice prezintă o periodicitate similară cu a razelor atomice. Elementele tranziționale și cele de la mijlocul sistemului periodic au cele mai mici volume atomice.

*Densitatea* elementelor ( $\rho$ ) se definește ca fiind raportul dintre masa atomică și volumul atomic (atom-gram/cm<sup>3</sup>). Aceasta crește în grupe de sus în jos, odată cu creșterea numerelor atomice  $Z$ , iar în perioade, aceasta crește de la extremități spre centrul sistemului periodic (grupa 9). Metalele sunt clasificate în metale ușoare, adică cu densitate până la valoarea de 5 atom-gram/cm<sup>3</sup> și grele cu  $\rho > 5$  atom-gram/cm<sup>3</sup>.

Elementul cu cea mai mică densitate este Li ( $\rho = 0.53$  at-g/cm<sup>3</sup>), iar cel mai greu metal este Os ( $\rho = 22.6$  at-g/cm<sup>3</sup>).

*Temperaturile de topire* (p.t.) (temperaturile necesare pentru a trece substanțele din stare solidă în stare lichidă) și *temperaturile de fierbere* (p.f.) (cantitățile de căldură necesare pentru a trece substanțe lichide în stare de vapori) variază periodic deoarece depind de caracteristicile atomilor (volum, sarcină, etc.). Atomii elementelor cu volum mic, care se leagă covalent (puternic) se topesc la temperaturi mai ridicate decât atomii cu volum mare care se leagă ionic. În perioade, temperaturile de topire și temperaturile de fierbere cresc la extremități, către grupa a 14 și în grupele 3–12 cresc cu  $Z$ .

Exemple: Hg are p.t. = -38.84°C; p.f. = 357°C (cel mai ușor ajunge în stare de vapori dintre toate metalele); W are p.t. = 3410°C (este cel mai refractar); p.f. = 5930°C (cel mai greu ajunge în stare de vapori).

Gazele monoatomice au cele mai joase temperaturi de topire și fierbere:

Ne: p.t. = -248.6°C; p.f. = -246°C;

Ar: p.t. = -189.4°C; p.f. = -185.8°C;

Kr: p.t. = -156.6°C; p.f. = -152.9°C;

Xe: p.t. = -111.5°C; p.f. = -107.1°C;

Rn: p.t. = -71°C; p.f. = -65°C.

Pentru a smulge un electron din învelișul unui atom se consumă energie. Aceasta se transmite atomului fie prin bombardarea cu electroni, fie prin absorbție de lumină. Se numește energie (sau potențial) de ionizare mărimea  $E_i$ , unde  $\langle E_i \rangle = eV$  (electron-volți) și  $e$  este sarcina electrică elementară, iar  $V$  potențialul de accelerare a electronilor folosiți pentru a provoca ionizarea.

Cu alte cuvinte energia de ionizare este energia necesară îndepărtării electronilor dintr-un atom al unui element, pentru a-l transforma într-un ion pozitiv, fiind o mărime foarte bine definită din punct de vedere calitativ și cantitativ.

*Energiile de ionizare ale atomilor*, în perioade, cu mici excepții, cresc de la stânga la dreapta (datorită creșterii sarcinii nucleului și ecranării reciproce slabe a electronilor din același strat exterior) iar în grupe descresc de sus în jos (datorită ecranării de către un număr crescând de electroni din straturile interioare). Cele mai mari energii de ionizare ale primului electron, le au gazele rare (descresc de la He la Rn), apoi halogenii, etc., iar cele mai mici, metalele alcaline.

*Conductibilitatea termică* (proprietatea metalelor de a fi străbătute de un flux de căldură sub acțiunea unei diferențe de temperatură, J/m·s·K) și *conductibilitatea electrică* a metalelor (proprietatea metalelor de a fi străbătute de un curent electric sub acțiunea unei diferențe de potențial) cea mai bună o are argintul, apoi cuprul, aurul, aluminiul, calciul, sodiul, etc.<sup>28</sup>

*Spectrele optice*, mai exact, cele electronice, se datorează electronilor din straturile exterioare ale atomilor, denumiți electroni de valență. Atomii elementelor din aceeași grupă dau spectre optice asemănătoare.

### 3.9 Proprietățile chimice periodice

*Electronegativitatea* și *electropozitivitatea* sunt proprietăți calitative ale elementelor, care sunt greu de definit cantitativ. Ele exprimă tendința atomilor elementelor de a atrage sau ceda electroni, transformându-se în ioni negativi și respectiv ioni pozitivi.<sup>29</sup>

Elementele din grupa a 18-a au stratul electronic exterior complet ocupat, ceea ce le asigură o mare stabilitate chimică. Ele nu tind să formeze ioni sau combinații.

Elementele celorlalte grupe tind să se transforme în ioni cu configurație electronică de gaz inert, pe calea cea mai scurtă: elementele cu puțini electroni în stratul exterior, cedează ușor acești electroni trecând în ioni pozitivi iar cele cu mulți electroni, acceptă electroni, trecând în ioni

negativi.

Electronegativitatea care este în opoziție cu electropozitivitatea crește în perioade de la stânga la dreapta și în grupe, de jos în sus. Cele mai electronegative elemente sunt fluorul iar cel mai electropozitiv element este franciul.

Elementele electronegative se numesc *nemetale*, trec ușor în ioni negativi, în stare elementară sunt gazoase sau ușor volatile, rele conducătoare de căldură și electricitate și sunt plasate în colțul din dreapta sus al sistemului periodic.

Elementele electropozitive, numite *metale*, au toate caracteristicile nemetalelor, numai în sens opus.

Elementele B, Si, As, Te, At, Al, Ge, Sb, Po se numesc *semimetale* și au proprietăți intermediare.<sup>30</sup> Cele enunțate mai sus sunt valabile pentru grupele 1, 2, 13 - 18.

Electropozitivitatea metalelor tranziționale scade de sus în jos în grupă.

*Valența* elementelor prezintă capacitatea lor de combinare cu alte elemente. Valența maximă a unui element este numărul maxim de atomi de hidrogen sau echivalenți ai acestuia, cu care elementul respectiv se poate combina. Valența 8 este atinsă în puține combinații: RuO<sub>4</sub>, OsO<sub>4</sub>, OsF<sub>8</sub>, XeF<sub>8</sub>. În combinații de două elemente nu apar valențe mai mari de 8.

Valența pozitivă este caracteristică elementelor grupelor principale 1, 2, 13, valența negativă grupelor 14 - 17.<sup>31</sup> Metalele tranziționale sunt aproape toate polivalente; în stare de valență superioară au comportament de nemetale iar în cea inferioară, de metale.<sup>32</sup>

*Starea (numărul) de oxidare (N.O.)* a unui element este sarcina electrică, reală sau formală, pe care o are elementul respectiv, într-o combinație chimică. Ea substituie noțiunea de valență și este mai bine definită.

Ținând cont de electroneutralitatea combinațiilor, numerele de oxidare ale atomilor<sup>33</sup> se stabilesc empiric după următoarele reguli:

- N.O. = 0, pentru atomii din substanțele elementare, deoarece moleculele acestora se formează prin participare cu electroni și nu prin transfer de electroni între atomi;
- N.O. al ionilor monoatomici, în substanțele ionice, este egal cu numărul electronilor primiți sau cedați;
- N.O. al atomilor, în combinații covalente, se atribuie începând cu elementul cel mai electronegativ.

Semnul sarcinii electrice atribuite elementului depinde de electronegativitatea celui alt element din combinație. De exemplu: clorul este în stare de oxidare negativă (-1) în NaCl și pozitivă (+1) în Cl<sub>2</sub>O. Fluorul și oxigenul sunt electronegative în toate combinațiile și au stările de oxidare (-1) și respectiv (-2).

Metalele de tip *s* posedă o sigură stare de oxidare, corespunzătoare cu numărul grupei. La metalele de tip *p* stările de oxidare pe care le manifestă diferă între ele prin două unități, iar la metalele tranziționale *d*, stările de oxidare diferă între ele printr-o unitate.

Suma stărilor de oxidare maxime, în valoare absolută pozitive și negative, în cazul elementelor care apar în mai multe stări de oxidare (exclusiv hidrogenul), este egală cu 8.

*Aciditatea* (caracterul acid) și *bazicitatea* (caracterul bazic) adică tăria (gradul de disociere) acizilor și bazelor variază paralel cu electronegativitatea în cazul acidității și paralel cu electropozitivitatea în cazul bazicității.

În perioade bazicitatea hidroxizilor scade iar aciditatea oxiacizilor crește, de la stânga la dreapta. În grupă, caracterul acid al hidracizilor crește de sus în jos, iar cel al oxiacizilor scade de sus în jos. Astfel, NaOH – bază tare, Mg(OH)<sub>2</sub> – bază slabă, Al(OH)<sub>3</sub> – caracter amfoter, iar H<sub>2</sub>S – acid slab și HCl – acid tare. HF este un acid mai tare decât HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> este un acid mai tare decât H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> (acidul teluric).

Elementele de tip *d*, din cauză că apar în mai multe stări de valență, nu se supun acestor reguli. În stările de valență inferioare, ele au un caracter bazic iar în cele superioare, un caracter acid.



## 4. Legătura chimică și structura moleculelor

### 4.1 Componentele atomului

La sfârșitul secolului trecut (1897), s-a dovedit că atomii, particule foarte mici și stabile,<sup>34</sup> sunt sisteme compuse din două părți:

- un *nucleu* central, încărcat pozitiv, greu, astfel încât în el este concentrată aproape întreaga masă a atomului;
- *electroni*, care se mișcă în jurul nucleului, încărcăți negativ, cu o masă mult mai mică decât a nucleului și într-un astfel de număr încât sarcinile lor negative să compenseze sarcinile pozitive ale nucleului.

Pe aceste baze au devenit explicite și logice o serie de fenomene cunoscute încă din antichitate și mai ales tabloul periodic al elementelor, valența și natura legăturii chimice, fenomenele electrice precum și emisia și absorbția luminii.

### 4.2 Sarcina electrică

Noțiunea de electricitate derivă de la *elektron* (chihlimbar, în limba greacă) și a fost introdusă de Gilbert (sec. XVI) pentru a defini forța de atracție a unei baghete de chihlimbar electrizate prin frecare, asupra obiectelor ușoare. Atracția dintre bagheta de sticlă și o bucată de chihlimbar și respingerea dintre două bucăți de chihlimbar electrizate, a dus la definirea a două forme de electricitate, una negativă și alta pozitivă. În cazul atracției se constată prezența unui curent electric care circulă de la sticla încărcată negativ la chihlimbarul încărcat pozitiv.<sup>35</sup>

Forța de atracție (F) dintre două sarcini opuse,  $q_1$  și  $q_2$  aflate la distanța r, este dată de legea lui Coulomb:

$$F = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

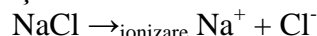
S-au pus în evidență câteva particularități ale sarcinilor electrice:

- sunt cuantificate și sunt totdeauna un multiplu întreg al sarcinii electrice elementare  $e^- = -1.6 \cdot 10^{-19}$  C;
- sunt aditive: apropierea a două corpuri încărcate electric duce la însumarea sarcinilor electrice ale corpurilor în contact;
- nu pot fi detașate de purtătorii de sarcină (electroni);
- sunt identice: nu prezintă particularități care să le deosebească;
- purtătorul de sarcină elementară pozitivă este în mod natural protonul ( $p^+$ ,  $H^+$ ), și valoarea sarcinii electrice elementare pozitive este egală în valoare absolută și de semn contrar cu sarcina elementară negativă ( $e^-$ ), dar are o masă de aproximativ 1840 de ori mai mare;
- încarcă corpurile negativ sau pozitiv (exces sau deficit de electroni);

### 4.3 Purtătorii de sarcină electrică

După cum s-a menționat, purtătorii de sarcină propriu ziși sunt electronii.<sup>36</sup> Pe lângă electroni, și particulele încărcate electric sunt purtători de sarcină. Acești purtători pot proveni de la atomi care au pierdut sau câștigat electroni în urma unui proces chimic de *ionizare*.

Un fenomen de ionizare se petrece la electroliza unei topituri de sare, când în sarea topită se introduc doi electrozi și se aplică o diferență de potențial suficient de mare să producă disocierea clorurii de sodiu în  $Cl^-$  și  $Na^+$ :



Fenomenul de *disociere electrolitică* e un fenomen întâlnit în natură.

Practic majoritatea reacțiilor care se desfășoară în mod natural se produc în urma unei disocieri electrolitice și nu necesită prezența unui potențial electric indus pentru a se produce.

În mod natural se generează potențial electric la imersiunea diferitelor substanțe în *solvenți polari*.

Cel mai cunoscut solvent polar este apa. Molecula de apă are o structură asimetrică electronică. Oxigenul, element puternic electronegativ, deplasează spre el electronii atomilor de hidrogen așa încât molecula de apă este o moleculă polară, cu polul sarcinilor negative în vecinătatea atomului de oxigen și polul sarcinilor negative în vecinătatea atomilor de hidrogen.

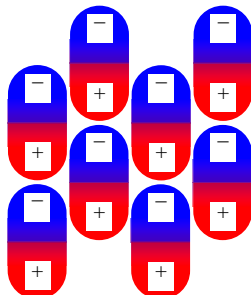
În figură este redată structura moleculei de apă și deplasarea centrilor de sarcină.





*Separarea sarcinilor în molecula H<sub>2</sub>O*

În stare lichidă, moleculele de apă se așează stratificat, orientându-și dipolii așa cum se poate observa din figura următoare.



*Stratificarea moleculelor de apă în fază lichidă*

Dizolvarea unui *electrolit* (moleculă polară sau sare ionică) în apă produce fenomenul de *disociere la dizolvare*, și anume o anumită fracție (dată de constanta de disociere,  $K_{a,HCl}$  pentru HCl, ecuația) din totalul moleculelor de HCl se rup datorită prezenței centrilor de sarcină ai apei (v. figura).<sup>37</sup>

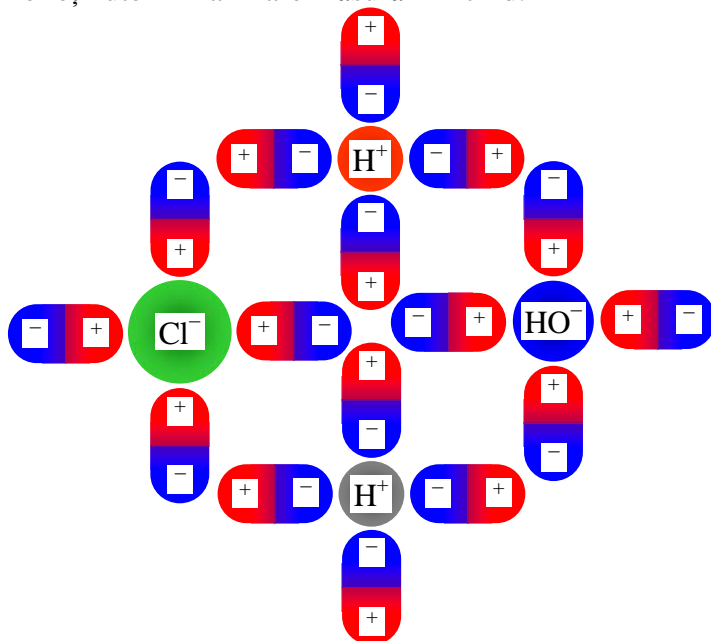


Chiar însă și în absența unui electrolit și o parte din moleculele de apă disociază. Fracția de molecule de apă care disociază este dată de produsul ionic al apei,  $P_{H_2O}$  (v. ecuația).



Prezența unei diferențe de potențial suficient de mare (mai mare decât *potențialul electrochimic de descărcare la electrod* al speciei considerate, care este o valoare măsurabilă experimental) face ca *specia chimică* (atom ionizat, grupare ionizată sau moleculă ionizată) să migreze spre electrodul care posedă o încărcare electrică opusă cu a sa (v. figura).

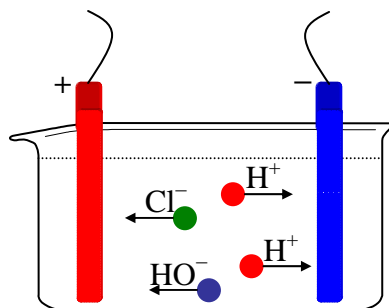
Un exemplu sugestiv de prezență a potențialului chimic în natură este la scufundarea unei lingurițe de inox în apă carbogazoasă, când la suprafața metalului apar forțele de tensiune superficială care determină apariția unei diferențe de potențial între metal și lichid, ceea ce face ca moleculele de CO<sub>2</sub> să fie reținute în mai mare măsură în lichid.



*Disociere în soluție apoasă*

*Echivalentul electrochimic* al unui element este cantitatea din elementul respectiv, deplasată

de pe (sau înspre) un electrod de către o cantitate de electricitate egală cu  $1\text{A}\cdot\text{s}$  ( $1\text{A}\cdot\text{s} = 1\text{C}$ ,  $\text{C} = \text{Coulomb}$ ).



*Electroliza soluției apoase de HCl*

Valoarea sarcinii electrice elementare a fost prima dată determinată pe baza legilor electrolizei, când s-a constatat că cantități egale de moli din specii diferite descarcă cantități de sarcini multiplii ai numărului lui Faraday ( $F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) și astfel s-a obținut că:

$$e^- = \frac{F}{N_A} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}/e^-$$

Speciile purtătoare de sarcini electrice:

- pot fi conducătoare de electricitate (în cazul soluțiilor de electroliți); electronii se mișcă liber, în spații largi, independent de temperatură în cazul metalelor, aliajelor și soluțiilor de electroliți;
- pot fi izolatoare sau dielectrice, când sarcinile sunt legate, în cazul gazelor inerte, moleculelor covalente și substanțelor ionice în stare solidă;
- pot fi semiconductoare, când numărul de sarcini libere depinde de temperatură.

Stone a pus în evidență experimental existența electronului iar J. J. Thomson<sup>38</sup> (1897) i-a calculat viteza și raportul  $e^-/m_e$  din devierea razelor catodice în câmpuri electrice și magnetice:

$$e^-/m_e = -1.759 \text{C}\cdot\text{g}^{-1}$$

Din valoarea constantă găsită pentru  $e/m_e$ , independent de natura gazului prezent în tubul de descărcare sau de materialul din care este confecționat catodul, el a tras concluzia că electronii au sarcină negativă și sunt constituenții fundamentali ai materiei.<sup>39</sup>

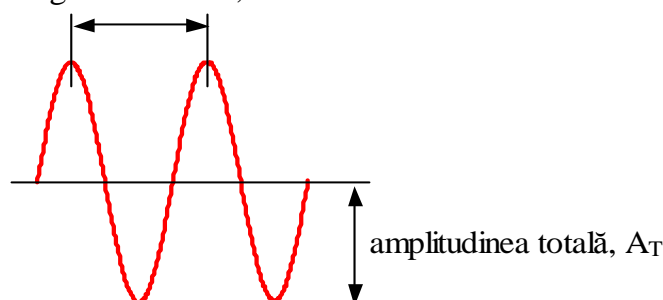
Pe baza valorii calculate de Thomson se poate calcula *masa de repaus a electronului*:

$$m_e = 1.6 \cdot 10^{-19} / 1.759 \cdot 10^8 = 9.108 \cdot 10^{-28} \text{g},$$

de unde se obține că masa electronului în repaus este de 1823 de ori mai mică decât unitatea atomică de masă:  $1/(N_A \cdot m_e) = 10^5 / (9.108 \cdot 6.023) \approx 1823$ .

#### 4.4 Radiația electromagnetică. Fotonul

lungimea de undă,  $\lambda$



*Figura. Propagarea câmpului electromagnetic*

Modul de propagare al luminii a preocupat cercetătorii încă din cele mai vechi timpuri.<sup>40</sup> Primele ipoteze cu privire la propagarea luminii au fost emise la începutul secolului XVI.

Astfel, pe baza diferitelor experimente, Isaac Newton formulează teoria corpusculară iar Christian Huygens formulează teoria ondulatorie a luminii. Experimente care pun în evidență proprietățile corpusculare ale luminii sunt reflexia, efectul fotoelectric și efectul Compton. Mult mai numeroase sunt însă fenomenele care apelează la proprietățile ondulatorii: refracție, interferență, difracție și polarizare.

Peste 300 de ani se pun bazele teoriei cuantice a luminii, prin studiile începute de Max

Planck și continuate de Schrödinger și Einstein.

Aplicarea principiului incertitudinii al lui Heisenberg permite acum explicarea celor două cazuri limită (corpusul și undă) de manifestare a proprietăților luminii și a fenomenelor la care ia parte lumina pe baza modelului cuantic al luminii.

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

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

Un câmp electromagnetic poate fi privit ca fiind alcătuit din două componente, un câmp electric (care acționează asupra particulelor încărcate sau corpurilor polarizate în repaus sau mișcare) și un câmp magnetic (care acționează numai asupra sarcinilor în mișcare); fiecare câmp produce o forță care poate accelera particula. Un câmp electromagnetic este generat de sarcini în mișcare. Un exemplu în acest sens sunt electronii care se deplasează înainte și înapoi într-o antenă și generează astfel o perturbare electromagnetică ce se propagă în spațiu. Un câmp electromagnetic induce mișcare în particule încărcate așa cum se petrece în antena unui aparat de radio la recepție. Câmpul electromagnetic se propagă ca o undă sinusoidală și se caracterizează prin lungimea de undă  $\lambda$  (distanța între maximele învecinate ale undei), frecvența undei  $\nu$ , amplitudinea totală  $A_T$ , care este valoarea maximă a perturbației și de intensitate  $I$  care este direct proporțională cu pătratul amplitudinii (v. figura).

Frecvența undei  $\nu$  reprezintă numărul de unde care trec într-o secundă printr-un punct oarecare  $\langle \nu \rangle_{S.I.} = \text{s}^{-1} = \text{Hz}$  (Hertz), iar legătura acesteia cu lungimea de undă este dată de relația:

$$\lambda \cdot \nu = c$$

Numărul de undă  $\nu'$  este inversul lungimii de undă, reprezintă numărul de lungimi de undă dintr-un centimetru:  $\nu' = 1/\lambda = \nu/c$

Fotonul este cea mai mică cantitate de energie care poate exista, a unei radiații electromagnetice. Nu are valoare constantă ci depinde de frecvența radiației  $\nu$  emise sau absorbite de un corp<sup>41</sup>:

$$\varepsilon = h\nu$$

unde:  $h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  este constanta lui Planck, fiind o constantă universală de acțiune (are dimensiunile [energie] · [timp], adică dimensiunile unei acțiuni).<sup>42</sup> Expresia (4.11) este ecuația fundamentală a teoriei cuantice. Un corp nu poate emite sau absorbi decât un număr întreg de cuante.<sup>43</sup>

Clasificarea radiației electromagnetice în funcție de frecvența și lungimea sa de undă, tipurile de mișcări care absorb sau emit energie de o anumite lungime de undă sunt prezentate în tabel:

**Clasificarea radiației electromagnetice**

mișcări	tipul radiației		$\lambda$
rotație moleculară	radio		>1m
	microunde		1m 1mm
	infraroșu îndepărtat		$10^{-3}\text{m}$
vibrație moleculară	infraroșu apropiat		$10^{-5}\text{m}$ $10^{-6}\text{m} = 1\mu\text{m}$ 700nm
	roșu verde violet	vizibil	700-620nm 560-510nm 450-400
excitare electronică	ultraviolet		$10^{-7}\text{m}$ $10^{-8}\text{m}$
	excitarea miezului electronic	ultraviolet de vid	
raze X		$10^{-11}\text{m}$ $10^{-12}\text{m} = 1\text{pm}$	
excitare nucleară <sup>44</sup>		raze $\gamma$	
	raze cosmice		$<10^{-14}\text{m}$

#### 4.5 Clasificarea legăturilor chimice

Legătura chimică este o forță coezivă datorată interacțiunii învelișurilor electronice exterioare ale atomilor din care rezultă o combinație chimică și care este echilibrată în poziționarea atomilor în spațiu în cadrul moleculelor de forțe repulsive, ca forțele de respingere electrostatică între nucleele încărcate pozitiv ale atomilor. Teoria mecanic-cuantică a covalenței și teoria electronică a electrovalenței explică perfect noțiunea de legătură chimică.

Natura legăturii chimice este complexă: sunt prezente interacțiuni de natură electrostatică, electrodinamică, magnetică și nucleară, așa încât caracterizarea completă și generală a legăturii chimice este o problemă dificilă chiar și pentru zilele noastre.

Tipul de legătură chimică este dictat de o serie de factori ca: necesitatea obținerii unui sistem mai sărac în energie, electronegativitatea, energia de ionizare, afinitatea pentru electroni, valența și numerele de oxidare ale atomilor precum și dimensiunile atomilor și ionilor, tendința atomilor de a ajunge la structuri electronice de dublet sau octet, mai stabile. Există și alți factori care pot da indicații asupra tipului de legătură chimică.

Legăturile chimice se clasifică în *legături intramoleculare*, stabilite între atomi în cadrul moleculelor) și *legături intermoleculare*, care stabilesc între molecule și care în comparație cu legăturile intramoleculare sunt mai slabe.

Datorită naturii complexe a legăturii chimice, nu există un model unitar care să trateze întreg spectrul legăturii chimice.<sup>45</sup> Pentru legăturile chimice intramoleculare există un model de tratare unitară a acestora, și acesta este *modelul legăturii covalente*. Astfel, legătura chimică intramoleculară fundamentală care se stabilește în molecule este *legătura covalentă*, formată prin suprapunerea orbitalelor atomice. Cazuri limită ale acestei legături sunt *legătura ionică*, *legătura metalică* și *legătura covalent coordinativă*. Practic, nu există legături care să se abată în procent de 100% de la *modelul legăturii covalente*. Astfel, unul dintre cei mai ionici compuși, CsF este doar în procent de 93% ionic.

Dintre legăturile intermoleculare, frecvente sunt *legătura de hidrogen*, *legătura dipol-dipol* și *legătura van der Waals*.

#### 4.6 Modelul legăturii covalente

Ipoteza care funcționează în cadrul modelului legăturii covalente este că punerea în comun de electroni între atomi duce la formarea de legături. *Modelul legăturii covalente* este adoptat de majoritatea substanțelor. Un criteriu de stabilire a modelului corespunzător de legătură este electronegativitatea elementelor participante.<sup>46</sup>

Astfel, electronegativitățile mari și nu prea diferite sunt criteriile probabile de formare a legăturilor covalente care le clasifică pe acestea, în:

- legături polare: se realizează între doi atomi diferiți (electronegativități diferite), prin participare cu câte un electron;
- legături nepolare: se realizează între atomi identici (electronegativități egale), prin participare cu un număr egal de electroni (1, 2 sau 3) pentru a forma legături simple, duble sau triple;
- legături coordinative: se realizează între doi atomi diferiți, perechea de electroni provenind de la un singur atom, deci prin participare neegală, ceea ce face ca legătura să fie polară ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ).

După numărul perechilor de electroni participanți, legăturile covalente se împart în:<sup>47</sup>

- simple, realizate de o pereche de electroni (legături  $\sigma$ ) ( $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ );
- multiple (duble și triple) realizate de două și respectiv, trei perechi de electroni (legături  $\sigma$  și  $\pi$ ) ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCN}$ ).

Caracteristicile legăturii covalente sunt următoarele:

- este rigidă, deoarece atomii legați covalent ocupă poziții fixe;
- este orientată în spațiu;
- este saturată, neputându-se forma în număr nelimitat;
- este puternică;
- se polarizează (datorită diferențelor de dimensiuni și electronegativității).

Polaritatea crește cu diferența electronegativităților atomilor. Reactivitatea moleculelor nu

depinde numai de distribuția electronilor ci și de polarizabilitatea legăturilor lor sub influența câmpului electric al altei molecule.

Legătura covalentă este, în general, caracteristică compușilor organici și substanțelor simple care în condiții obișnuite sunt în stare gazoasă ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , etc.).<sup>48</sup>

Valoarea covalenței unui element este dată, în general, de diferența dintre cifra 8 și numărul grupei din care face parte elementul.

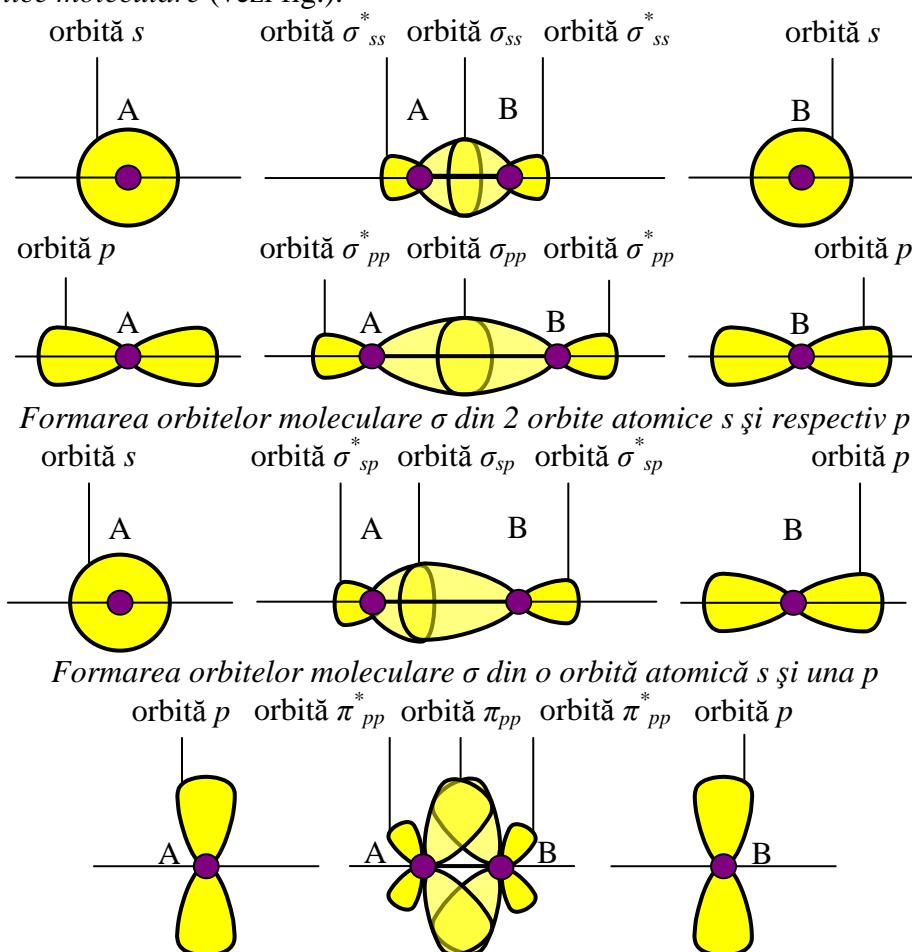
Proprietățile fizice și chimice ale substanțelor covalente sunt:

- multe dintre ele sunt gaze sau lichide ușor volatile; cele solide sunt cristaline și foarte dure deoarece legătura covalentă este puternică;
- au puncte de topire și de fierbere mai joase datorită forței de atracție slabe dintre molecule, comparativ cu cele puternice dintre ioni;
- sunt puțin solubile în solvenți polari (apă) și se dizolvă ușor în solvenți organici nepolari;
- în stare solidă și topită sunt izolatori electrici (dielectrici);
- au proprietăți optice diferite în cele trei faze (solidă, lichidă și gazoasă).

#### 4.7 Metoda orbitalilor moleculari

*Metoda orbitalilor moleculari* este un model matematic care vine să explice natura și tăria legăturilor care se stabilesc prin punerea în comun de electroni.

În model se pornește de la existența *orbitei electronice atomice*, care odată cu apropierea atomilor și stabilirea interacțiunilor de diferite naturi, își modifică forma și energia pentru a forma *orbite electronice moleculare* (vezi fig.).

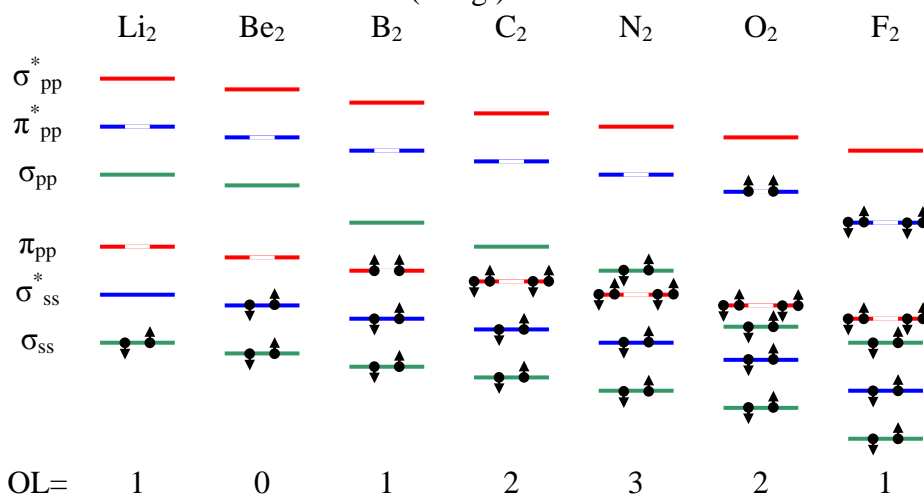


Regula de bază în formarea orbitelor moleculare este că *dacă un număr de  $N$  orbite atomice ajung să interacționeze, ele vor duce la formarea a  $N$  orbite moleculare*.<sup>49</sup>

Orientarea axială a orbitelor electronice atomice înainte de apropierea atomilor dă și denumirea orbitelor moleculare care se stabilesc prin interacțiunea orbitelor atomice. Astfel, se pot forma orbite  $\pi$  prin interacțiunea între orbite paralele (cuplaj orbital) cum este cazul orbitelor de tip

p și d, se pot forma orbite  $\sigma$  prin interacțiunea între orbite aflate pe aceeași axă de simetrie (suprapunere orbitală) cum este cazul orbitelor de tip s, p și d și se pot forma orbite  $\delta$  prin interacțiunea între orbite d de același tip.

După cum se poate observa, geometria orbitală are un rol esențial în stabilirea tipului și formei de orbită moleculară care se formează (v .fig.).



#### Completarea cu electroni a orbitelor moleculare

Orbitele moleculare formate au energii diferite de energia orbitelor atomice din care provin și diferite între ele. Orbitalele moleculare cu energie de mai înaltă se numesc *orbite de legătură* ( $\sigma_{ss}$ ,  $\sigma_{sp}$ ,  $\sigma_{pp}$ ,  $\pi_{pp}$  în fig. 9.4) și orbitalele moleculare cu energie mai joasă se numesc *orbite de antilegătură* ( $\sigma_{ss}^*$ ,  $\sigma_{sp}^*$ ,  $\sigma_{pp}^*$ ,  $\pi_{pp}^*$  în fig. 9.4). Noile orbite moleculare formate permit completarea cu electroni cu respectarea *principiului de excludere al lui Pauli* și a *regulii lui Hundt* de completare a orbitelor cu energie egală. În figură este redată schema energetică a orbitelor moleculare în moleculele diatomice homonucleare ale elementelor din perioada a 2-a.

#### 4.8 Legătura ionică

Legătura ionică este un caz limită al legăturii covalente în care orbite moleculare obținute prin suprapunerea de orbite atomice sunt în totalitate în vecinătatea unui singur atom al ansamblului molecular.

Modelul mai simplu al acestui fenomen exprimă că atomii pierd sau câștigă electroni. Această forță este coezivă și apare între atomi cu electronegativități foarte diferite; în acest caz, există atomi care pierd electroni și se transformă într-un ion încărcat pozitiv, denumiți *cationi* și atomi care acceptă electroni și se transformă în ioni încărcat negativ, denumiți *anioni*.

Valențele atomilor respectivi se numesc *electrovalențe* și sunt egale cu sarcinile ionilor corespunzători.

Privind asupra sistemului periodic al elementelor se observă că elementele ce aparțin grupelor din stânga tabelului (metalele alcaline și alcalino-pământoase) posedă electroni puțini în stratul de valență și pot deci forma ușor cationi. Elementele din dreapta tabelului (halogenii, oxigenul, sulfurul, etc.) au nevoie numai de puțini electroni pentru a-și completa structura de octet și de a forma anioni. Exemple de compuși cu legătură ionică sunt CsF, NaF, KI, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O.

Compușii alcătuiți din ioni simpli sunt relativ puțini. Există mulți compuși ionici formați din cationi ai metalelor și anioni ai acizilor, îndeosebi oxigenați (Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>).

Legătura ionică, fiind de natură electrostatică, reprezintă forța de atracție dintre ionii cu sarcini opuse, conform legii lui Coulomb. Stabilizarea coulombică este eficientă pentru distanțe inter-ionice de ordinul câtorva Å până la 100Å.

Caracteristicile legăturii ionice sunt următoarele:

- este *nedirecționată* (*neorientată*). Ionii, asemănător unor sfere încărcate electric, au câmpul de forțe distribuit uniform în toate direcțiile. Prin urmare ei pot atrage ioni de semn contrar din orice direcție;
- este *nesaturată*, deoarece un ion poate atrage în jurul său mai mulți ioni de semn contrar,

corespunzător dimensiunilor acestora, fără a-și compensa câmpul de forțe. În stare solidă, fiecare ion este, în general, înconjurat de 4, 6 sau 8 ioni de semn contrar.

- este *puternică* deoarece distanțele inter-ionice din rețelele cristaline sunt foarte mici și slăbește cu creșterea acestor distanțe, în conformitate cu legea lui Coulomb.

Configurațiile electronice ale ionilor sunt:

- identice cu configurația electronică a heliului,  $1s^2$  la:  $H^-, Li^+, Be^{2+}$ , etc.;
- identice cu configurația electronică a neonului,  $2s^2 2p^6$  la:  $N^{3-}, O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}$ ;
- identice cu configurația electronică a argonului,  $3s^2 3p^6$  la:  $S^{2-}, Cl^-, K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}$ ;
- identice cu configurația electronică a kriptonului,  $4s^2 4p^6$  la:  $Se^{2-}, Br^-, Rb^+, Sr^{2+}, Y^{3+}$ ;
- identice cu configurația electronică a xenonului,  $5s^2 5p^6$  la:  $Te^{2-}, I^-, Cs^+, Ba^{2+}, La^{3+}, Ce^{4+}$ ;
- identice cu configurația electronică a radonului,  $6s^2 6p^6$  la:  $Po^{2-}, Fr^+, Ra^{2+}, Th^{4+}$ ;
- atipice:
  - de gaz pseudo-inert la:  $Cu^+, Zn^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}, In^{3+}, Au^+, Hg^{2+}$ ;
  - de perechi inerte la:  $Ga^+, In^+, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}$ ;
  - neregulate la:  $Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Ce^{3+}, Eu^{2+}$ , etc.

Proprietățile fizice ale substanțelor cu caracter ionic predominant sunt următoarele:

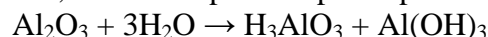
- sunt alcătuite din cristale dure;
- au puncte de topire și fierbere destul de ridicate;
- sunt solubile în solvenți polari dând ioni solvatați mobili;
- în stare solidă sunt izolatori moderați;
- în stare lichidă (topitură sau soluție) sunt conducători ionici;
- au absorbții optice asemănătoare cu ale ionilor individuali.

Fluorura de cesiu CsF, este substanța cu cel mai pronunțat caracter ionic (93%) după care urmează clorura de sodiu, NaCl.

Structura compușilor ionici corespunde unei aranjări a ionilor în rețea, conformă cu cea mai mare compactitate posibilă și cu respectarea neutralității electrice a întregului cristal. Rețelele ionice sunt constituite din ioni de sens opus și conțin un singur tip de legătură, adică legături ionice. Substanțele care cristalizează în astfel de rețele au puncte de topire și fierbere ridicate și se dizolvă numai în solvenți polari.

Există mai multe prototipuri dintre care cele mai des răspândite sunt rețeaua NaCl și rețeaua CsCl.

Un exemplu de compus chimic în care caracterul ionic este echilibrat de caracterul covalent este  $Al_2O_3$ . Acest fapt este dovedit de caracterul amfoter, și anume tendința ca în reacție cu apa de a forma atât bază cât și acid, ceea ce se poate exprima prin ecuația:



#### 4.9 Legătura metalică

Legătura metalică este al doilea caz limită al legăturii covalente în care participă elemente de același fel pentru a forma molecule în care numărul de atomi  $\rightarrow \infty$ .

Legătura metalică, după cum și îi spune numele, este cazul preferat al metalelor în stare solidă.<sup>50</sup>

Corespunzător poziției lor în sistemul periodic, metalele posedă un număr mic de electroni în stratul de valență. Din cauza numărului mic de electroni în stratul de valență, atomii metalelor nu se pot lega între ei nici prin covalențe, nici prin electrovalențe, neavând posibilitatea de a-și completa octetul de electroni prin formarea de asemenea legături.<sup>51</sup>

Legătura metalică se realizează prin electroni de valență comuni care se găsesc în benzi de valență rezultate din contopirea straturilor de valență ale atomilor metalici. Acești electroni sunt mobili, putându-se mișca în toată rețeaua în ale cărei noduri sunt ioni metalici pozitivi, fapt pentru care li se atribuie denumirea de *gaz electronic*.

Legătura metalică există în metale și aliaje în fază solidă și lichidă. Vaporii metalelor sunt monoatomici și nu au proprietățile macroscopice ale rețelelor metalice.

În ansamblul format se stabilesc benzi de energie permise și benzi de energie interzise.

Electronii pot circula doar prin benzile de energie permise și pot tunela benzile de energie interzise.<sup>52</sup>

Electronii de pe nivelele interioare sunt proprii fiecărui atom și constituie miezul atomului. Ei au tendința de a trece prin *barierele de potențial* dintre atomi, pe nivele corespunzătoare ale atomilor vecini, denumite *gropi de potențial*, prin efect tunel.

Caracteristicile legăturii metalice sunt următoarele:

- nu este orientată, saturată sau localizată;
- tăria ei depinde de natura metalului;
- nu se modifică la deplasarea relativă a atomilor metalici în rețea;
- conductibilitatea electrică este în funcție de ocuparea ultimei benzi permise cu electroni;
- conductibilitatea termică este mare datorită faptului că electronii mobili își cresc energia cinetică în zonele calde și cedează excesul atomilor din zonele reci;
- au luciu metalic și opacitate, electronii colectivizați reflectând aproape toate radiațiile electromagnetice, implicit lumina vizibilă;
- au proprietăți mecanice deosebite: rezistență la solicitări mecanice, maleabilitate și ductilitate.

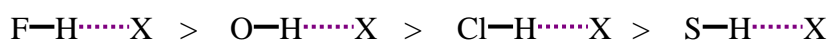
#### 4.10 Legături intermoleculare

Forțele van der Waals sunt forțe coezive intermoleculare slabe, cu o energie de cca. 1kcal/mol, care pot apare prin manifestarea unui dipol electric indus de moleculele polare în molecule nepolare (Debye), între molecule polare (Keesom), sau nepolare (London). Ele determină tensiunea superficială, căldura de evaporare, abaterea gazelor reale de la legea gazului ideal, lichefierea și cristalizarea substanțelor cu molecule nepolare (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etc.) sau celor atomice (gaze monoatomice).<sup>53</sup>

*Forțele van der Waals* sunt forțe de atracție nedirijate, de natură cuantică, care acționează între moleculele nepolare, la distanțe de 3 - 6Å și produc stabilirea de legături numite legături van der Waals.<sup>54</sup>

*Forțele ion – dipol și dipol – dipol* sunt forțe coezive slabe, de natură electrostatică, de 10 ori mai puternice decât forțele van der Waals și de 10 ori mai slabe decât punțile de hidrogen. Apar la moleculele polare, de tipul HCl, H<sub>2</sub>S, etc și dau proprietăți măsurabile ale substanțelor în consecință cu tăria legăturilor *dipol-dipol* și *ion-dipol* ce se stabilesc.

*Legătura (puntea) de hidrogen* este de o forță coezivă de natură electrostatică. Se realizează între un atom de hidrogen legat covalent de un atom foarte electronegativ și un alt atom foarte electronegativ din altă moleculă. Legăturile de hidrogen sunt orientate. Sunt legături mai slabe decât legăturile covalente, dar mai puternice decât cele van der Waals, având o energie de 2 – 8kcal/mol.<sup>55</sup>



Tăria legăturilor de hidrogen descrește în ordinea:

Legătura de hidrogen este răspunzătoare de asociațiile moleculare din apă, alcoolii, acid fluorhidric, acid cianhidric, amoniac, acizi carboxilici, fenoli, aldehide, cetone și amine.

Legăturile de hidrogen se desfac la ridicarea temperaturii, la scăderea presiunii sau prin diluare cu solvenți nepolari (ex: diluarea alcoolilor cu benzen).

Legăturile de hidrogen participă la construcția rețelelor cristaline ale gheții, NaHCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, etc. În funcție de structura moleculelor, lanțul de molecule legate prin punți de hidrogen poate fi liniar sau angular.

## 5. Elemente de termodinamică chimică; Aplicații

### 5.1 Gazul ideal (perfect). Stările gazelor

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

Gazul ideal (perfect) este ansamblul de molecule (sau atomi) care pot fi asimilate cu puncte materiale ce posedă masă, au dimensiuni neglijabile, care se află în continuă mișcare dezordonată,



haotică, și între care nu există forțe intermoleculare de atracție și respingere.

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

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

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

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

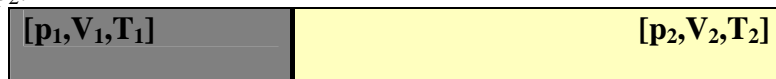
O primă consecință este că nu toți parametrii de stare sunt independenți, așa cum o dovedește și ecuația de stare a gazului ideal, care descrie un gaz la presiuni scăzute:

$$p = \frac{n}{V} \cdot RT = c_m RT$$

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

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

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



Unitatea în S.I. pentru presiune este pascalul (Pa):  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ . Mai sunt folosite bar, atmosfera (atm) și torr:  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ;  $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ ;  $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mmHg}$ .

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

(a) bocanci cu tălpi, de arie totală de  $250 \text{ cm}^2$ ; (b) patine, cu arie totală de  $2 \text{ cm}^2$ .

Rezolvare: forța exercitată de Newton este  $F = 65 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ ms}^{-2} = 6,4 \cdot 10^2 \text{ N}$  și e aceeași în ambele cazuri; presiunea este  $F/A$ , unde  $A$  aria, deci  $p_{(a)} = 6,4 \cdot 10^2 / 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 = 2,6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ;  $p_{(b)} = 3,2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ . O presiune de 26 kPa corespunde la 0,26 atm și o presiune de 3,2 MPa corespunde la 31 atm.

**Exemplu.** Să se calculeze presiunea exercitată pe suprafața pământului de o masă de 1kg prin vârful unui ac cu suprafața de  $10^{-2} \text{ mm}^2$ . R:  $[9,8 \cdot 10^2 \text{ MPa} = 9,7 \cdot 10^3 \text{ atm}]$ .

**Exemplu.** Să se calculeze presiunea la baza unei coloane de lichid, cu densitatea  $\rho$  și înălțimea  $h$ .

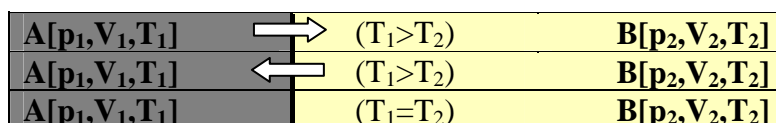
Rezolvare:  $p = \rho gh$  și este independentă de forma secțiunii coloanei; masa crește cu suprafața dar în aceeași măsură crește și suprafața pe care acționează forța, cele două efecte compensându-se.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

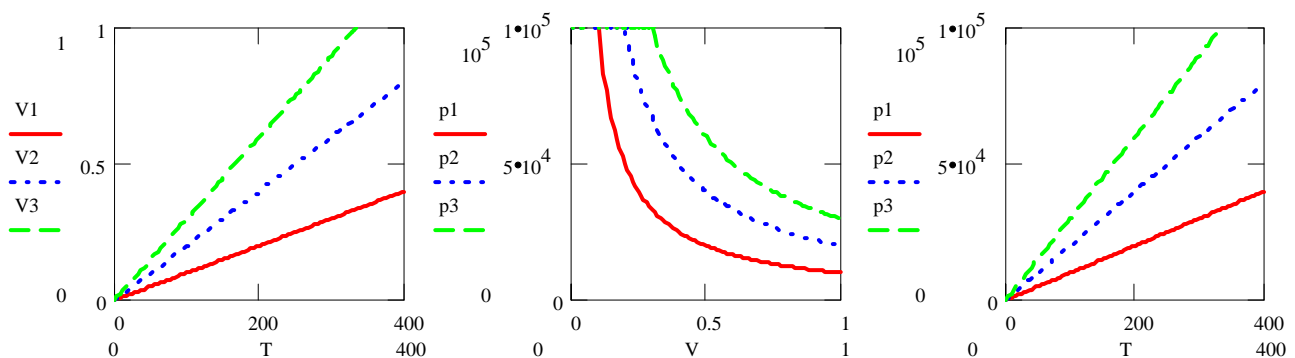
Scara Celsius este identică cu *scara Kelvin*<sup>56</sup> (scara termodinamică de temperatură) iar relația între valorile temperaturilor pe cele două scări este dată de:  $T[\text{K}] = t[^\circ\text{C}] + 273.15$

## 5.2 Legile gazelor ideale

Robert Boyle<sup>57</sup> a arătat cu bună aproximație, în 1661, că pentru o cantitate de gaz aflată la o temperatură constantă, presiunea și volumul sunt date de  $p \cdot V = \text{const.}$  (*Legea Boyle- Mariotte*).

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

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



*Izobarele gazului perfect*

$$V_1/T = 10^{-3}, V_2/T = 2 \cdot 10^{-3}, V_3/T = 3 \cdot 10^{-3}$$

*Izotermele gazului perfect*

$$p_1V = 10^4, p_2V = 2 \cdot 10^4, p_3V = 3 \cdot 10^4$$

*Izocorele gazului perfect*

$$p_1/T = 100, p_2/T = 200, p_3/T = 300$$

J. L. Gay-Lussac<sup>58</sup> a studiat efectul temperaturii asupra unei probe de gaz menținută la o presiune constantă și a observat că  $V/T = \text{const.}$  (*Legea Gay-Lussac*). În figură se prezintă dependența volum (temperatură) pentru un gaz aflat la diferite presiuni; fiecare dependență este liniară și se numește *izobară*.

Louis Charles a studiat efectul temperaturii asupra unei probe de gaz menținută la un volum constant și a observat că  $p/T = \text{const.}$  (*Legea Charles*). Explicația moleculară a legii lui Charles constă în faptul că prin ridicarea temperaturii unui gaz crește viteza medie a moleculelor sale, acestea se ciocnesc mai frecvent de pereții vasului și au astfel un impact mai puternic, astfel crește presiunea efectuată de moleculele gazului asupra acestora. Dependența  $V_1 = V_1(T)$  (v. figura) este corespunzătoare unei presiuni  $p_1$  mai mari decât  $p_2$  a dependenței  $V_2 = V_2(T)$  și aceasta la rândul ei mai mare decât  $p_3$  a dependenței  $V_3 = V_3(T)$  - *izocoră*.

O ultimă informație experimentală importantă este că la presiune și temperatură date, volumele molare  $V_m$  ale tuturor gazelor sunt aproximativ aceleași iar pentru gazul ideal sunt identice. Această observație duce la legea lui *Avogadro*<sup>59</sup>:

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

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

## 5.3 Legea generală a gazelor ideale

Cele patru observații experimentale prezentate mai sus, adică:

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

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

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

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

pot fi combinate într-o singură expresie:  $pV = nT \cdot \text{const.}$

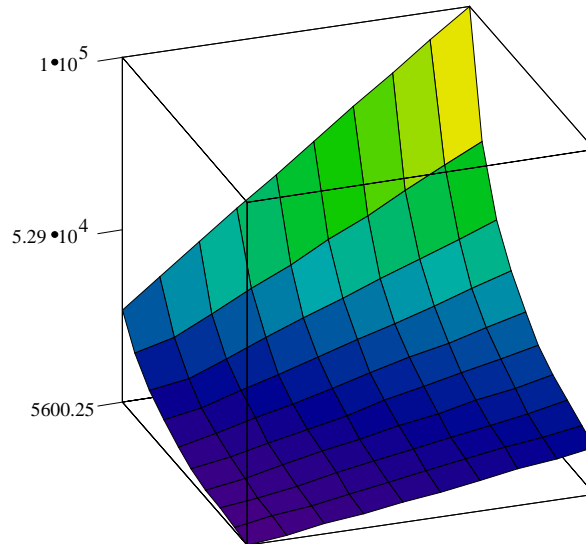
Constanta s-a obținut experimental, pentru toate gazele ce respectă modelul gazului perfect,

se notează cu  $R$ , iar expresia devine:  $pV = nRT$

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

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

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



*Suprafața stărilor posibile la un gaz ideal;  $pV/T = 308$ ,  $V \in [1, 5.5]$ ,  $T \in [100, 325]$ ,  $p \in [5.6 \cdot 10^3, 10^5]$*

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

Rezolvare:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = R = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

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

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

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

Două seturi de condiții se folosesc curent ca „standard” pentru raportarea datelor:

*Temperatura și presiunea standard (PTS) care sunt 0°C și 1atm (273.15 K și 101325 Pa);*

*Temperatura și presiunea ambiantă standard (PTAS) care sunt 25°C și  $10^5$  Pa (298.15 K și 0.9869 atm).*

Volumele molare ale unui gaz perfect corespunzătoare se obțin prin înlocuirea în formula gazului ideal și sunt:  $V_m(PTS) = 22.414 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  și  $V_m(TPAS) = 24.789 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### 5.4 Legea lui Dalton

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

În secolul 19, John Dalton a formulat legea<sup>60</sup>:

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

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

gaze J cu j componenți este:

$$p = \sum_{j \in J} p_j \text{ unde: } p_j = \frac{n_j RT}{V}.$$

**Exemplu.** Un vas cu volumul de 10l conține 1 mol N<sub>2</sub> și 3 moli H<sub>2</sub> la 298K. Care este presiunea totală a gazului și presiunea fiecărui component, dacă fiecare component se comportă ca un gaz ideal?

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

**Exemplu.** Să se calculeze presiunea totală când 1 mol N<sub>2</sub> și 1 mol O<sub>2</sub> se adaugă în același vas cu azotul și hidrogenul din Ex.7 la 298K? R: [17.1 atm].

### 5.5 Presiuni parțiale

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

Compoziția se exprimă cantitativ cel mai frecvent cu ajutorul fracțiilor molare. Utilizând expresia pentru fracția molară se obțin expresiile presiunilor parțiale:  $p_j = p \cdot x_j$ , unde: p este presiunea totală a amestecului.

**Exemplu.** Compoziția în procente de masă a aerului uscat la nivelul mării este aproximativ următoarea: 75.5%N<sub>2</sub>, 23.2%O<sub>2</sub>, 1.3%Ar. Care este presiunea parțială a fiecărui component, dacă presiunea totală este de 1atm?

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

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

**Tabelul 2.1:**

mărime \ gaz	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar
fracție molară:	0.780	0.210	0.0096
presiune parțială (atm):	0.780	0.210	0.0096

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

**Exemplu.** Dacă se ține seama și de bioxidul de carbon, procentele de masă ale aerului uscat sunt: 75.52%N<sub>2</sub>, 23.15%O<sub>2</sub>, 1.28%Ar și 0.046%CO<sub>2</sub>. Care sunt presiunile parțiale, dacă presiunea totală este 0.9atm? R: 0.703atm(N<sub>2</sub>); 0.189atm (O<sub>2</sub>); 0.0084atm (Ar); 0.00027atm (CO<sub>2</sub>).

## 6. Echilibrul chimic. Legea fazelor; Aplicații la reducerea oxizilor de fier cu hidrogen, oxid de carbon etc

### 6.1 Faze, componenți, varianță, diagrame de fază

O altă informație necesară în studiul substanțelor și amestecurilor de substanțe este cea de fază. Conceptul de fază este strâns legat de conceptul de stare fizică. Astfel, o *fază* se poate defini ca partea omogenă a sistemului separată de celelalte părți prin frontiere fizice (numite *frontiere de fază*). O fază se poate caracteriza ca având o aceeași natură a legăturilor chimice. Într-un sistem cu mai multe faze, termenul de *constituent (al sistemului)* este folosit pentru a defini o fază. Acest termen are o semnificație diferită de cea de *component (al sistemului)*, care referă o substanță din sistem. *Varianța* unui sistem este dată de numărul de variabile intensive care pot varia independent fără a perturba numărul de faze în echilibru. Între numărul de faze P, numărul de componenți C și varianța unui sistem F există relația:  $F = C - P + 2$  numită *legea fazelor* și stabilită de Gibbs.

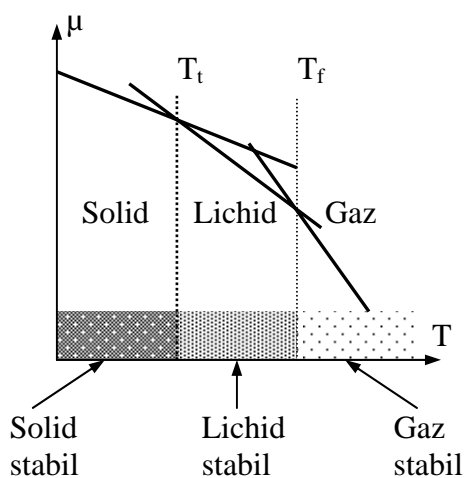
Cele mai simple aplicații ale termodinamicii la sisteme importante din punct de vedere chimic sunt tratarea tranzițiilor de fază pe care le suferă substanțele pure. Se va arăta că o diagramă de fază este un grafic al domeniilor de presiune și temperatură în care faza unei substanțe este cea mai stabilă (adică are energia *Gibbs* minimă).

Reamintim că sensul proceselor spontane decurge din tendința sistemului și a mediului său de a se transforma în sensul unei entropii *totale* mai mari.

O *fază* a unei substanțe este o formă de materie complet uniformă atât în compoziție cât și în starea fizică. Avem fază solidă, lichidă, gazoasă, dar avem și diferite faze solide (fosforul alb și fosforul roșu, diamantul și grafitul).

O *tranziție de fază* este conversia spontană a unei faze în alta și are loc la o temperatură caracteristică pentru o presiune dată. Astfel, gheața este faza stabilă a apei sub 0°C iar peste 0°C lichidul este mai stabil. Aceasta arată că *potențialul chimic* al gheții este mai mic decât cel al apei lichide și notăm:  $\mu(s) < \mu(l)$  la  $t^\circ\text{C} < 0^\circ\text{C}$  și  $\mu(s) > \mu(l)$  la  $t^\circ\text{C} > 0^\circ\text{C}$ . *Temperatura de tranziție* este temperatura la care cele două potențiale chimice corespund:  $\mu(s) = \mu(l)$ ,  $t_{\text{tranziție}}$

Figura reprezintă dependența schematică de temperatură a potențialului chimic al fazelor solidă, lichidă și gazoasă ale unei substanțe. În practică liniile sunt curbe. Faza cu potențialul chimic cel mai mic la o temperatură este faza cea mai stabilă la acea temperatură. Temperaturile de tranziție, adică temperaturile de topire și de fierbere sunt temperaturile la care potențialele chimice sunt egale.

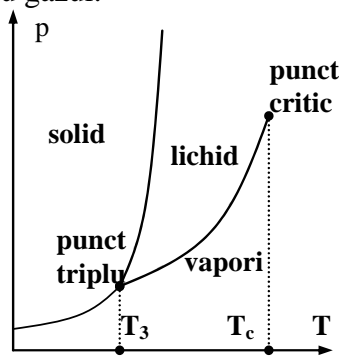


*Dependența potențialului chimic de temperatură în cele 3 faze*

La temperaturi și presiuni normale potențialul chimic al grafitului este mai mic decât al diamantului, deci există o tendință termodinamică de conversie a diamantului în grafit.

Pentru ca această tranziție să se producă, atomii de C trebuie să-și schimbe locurile, proces extrem de lent într-un solid, cu excepția temperaturilor ridicate. Viteza atingerii echilibrului este o problemă de *cinetică*. Fazele instabile termodinamic, dar care persistă pentru că tranziția este împiedicată cinetic se numesc *faze metastabile*. *Diagrama de fază* a unei substanțe indică regiunile de presiune și temperatură în care diferitele faze sunt stabile termodinamic.<sup>61</sup> Frontierele între regiuni, *frontierele de fază*, arată valorile  $p$  și  $T$  la care două faze coexistă în echilibru. *Frontiera de fază lichid-vapori* este o curbă a presiunii de vapori a lichidului în funcție de temperatură. *Frontiera de fază solid-vapori* este o curbă a presiunii de vapori la sublimare în funcție de temperatură.

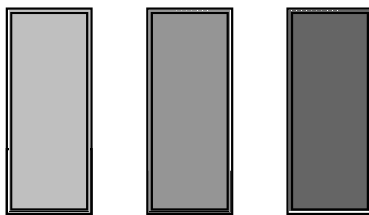
În figură se prezintă o diagramă de fază; sunt indicate regiunile de presiune și temperatură la care este stabil solidul, lichidul și/sau gazul.



*Schema unei diagrame de fază*

Presiunea vaporilor în echilibru cu faza sa condensată la o temperatură specificată se

numește presiune de vapori a substanței la acea temperatură. Fie un lichid sau solid închis într-un recipient. Acesta se află în echilibru cu vaporii săi din recipient. Figura arată evoluția densității fazei de vapori cu creșterea presiunii. Scăderea cantității de fază condensată este rezultatul transformării acesteia în vapori.



*Evoluția unui sistem închis către starea critică*

Condiția de evaporare *liberă* (în atmosferă sau în sistem controlat) se numește fierbere. Temperatura la care presiunea de vapori a unui lichid este egală cu presiunea externă se numește *temperatură de fierbere* (la acea presiune). Pentru cazul special al presiunii de 1 atm se numește *punct de fierbere*  $T_f$ . Dacă fenomenul are loc la 1 bar atunci se numește punct de fierbere standard.

Punctul normal de fierbere al apei este de  $100^\circ\text{C}$  iar punctul său standard de fierbere este de  $99.6^\circ\text{C}$ .

Când un lichid se încălzește într-un vas închis, ca în figura anterioară, nu are loc fierbere, doar evaporare. În același timp, densitatea lichidului scade ca urmare a dilatării sale. Se ajunge la un stadiu în care presiunea vaporilor este egală cu cea a lichidului rămas și suprafața între cele două faze dispare. Această temperatură se numește *temperatură critică*  $T_c$  pe care am întâlnit-o și la gazele reale. Presiunea de vapori corespunzătoare se numește *presiune critică*  $p_c$ .

În mod analog, temperatura la care, sub o presiune dată, lichidul și solidul coexistă în echilibru se numește *temperatură de topire*. Întrucât o substanță se topește la exact aceeași temperatură la care se solidifică, temperatura de topire este aceeași cu *temperatura de solidificare*.

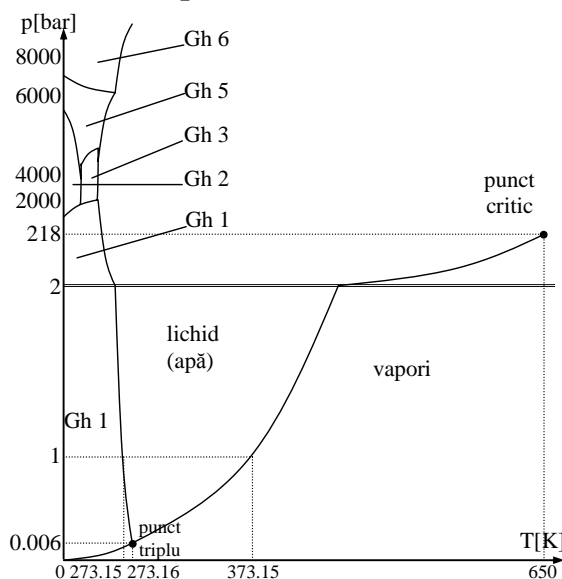
Temperatura de solidificare la presiunea de 1 atm = *punct normal de solidificare*  $T_t$ .

Temperatura de solidificare la presiunea de 1 bar = *punct standard de solidificare*.

Există un set de condiții în care toate cele trei faze coexistă simultan în echilibru. Acesta reprezintă *punctul triplu*. Localizarea punctului triplu al unei substanțe pure este în afara controlului nostru. Punctul triplu al apei este situat la 273.16K și 611 Pa iar cele trei faze ale apei nu mai coexistă în echilibru la nici o altă pereche de presiune și temperatură.

Pe această *invarianță* a punctului triplu se bazează folosirea sa în definirea scalei termodinamice de temperatură.

## 6.2 Diagrama de fază a apei



*Diagrama de fază a apei*

Observații referitoare diagramei de fază a apei:

÷ Linia solid-lichid arată că sunt necesare presiuni enorme pentru a produce modificări

semnificative.

- ÷ Linia are o pantă negativă până la 2 kbar – temperatura de topire scade cu creșterea presiunii.
- ÷ Motivul pentru această comportare neobișnuită este scăderea de volum care are loc la topire și deci creșterea presiunii favorizează trecerea solidului în lichid.
- ÷ Scăderea de volum este datorată structurii moleculare foarte afânate a gheții: moleculele sunt menținute la distanță (ca și împreună) prin legăturile de hidrogen dintre ele. Structura se distruge parțial la topire și lichidul este mai dens decât solidul.
- ÷ La presiuni mari, devin stabile diferite forme de gheață, întrucât legăturile dintre molecule sunt modificate de tensiune.
- ÷ Unele dintre aceste faze se topesc la temperaturi ridicate (numite gheață 1, gheață 2, gheață 3, gheață 5, gheață 6).
- ÷ Gheața 4 a fost reconsiderată ca o altă fază lichidă, numită poliapă.
- ÷ Gheața 7 se topește la 100°C, dar există numai peste 25kbar.
- ÷ Mai există încă 5 puncte triple în diagramă în afară de cel în care coexistă gheața cu lichidul și vaporii. Fiecare are loc însă la presiuni și temperaturi fixe, bine definite.

### 6.3 Diagrama de fază a dioxidului de carbon

Diagrama de fază a dioxidului de carbon<sup>62,63</sup> este prezentată mai jos.

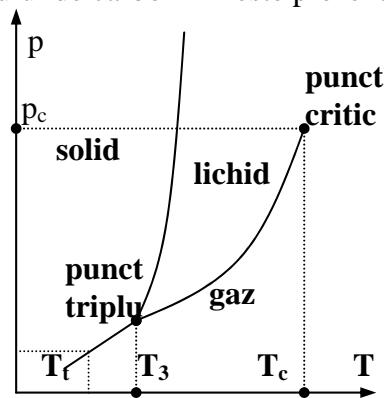


Diagrama de fază a CO<sub>2</sub>

Valorile pentru temperaturile și presiunile caracteristice pentru CO<sub>2</sub> sunt:  $T_f = 194.7\text{K}$ ;  $T_3 = 216.8\text{K}$ ;  $T_c = 304.2\text{K}$ ;  $p_t = 1\text{atm}$ ;  $p_3 = 5.11\text{atm}$ ;  $p(298\text{K}, l+g) = 67\text{atm}$ ;  $p_c = 72.8\text{atm}$ .

unde:  $p(298\text{K}, l+g)$  este presiunea corespunzătoare echilibrului fazelor lichidă și gazoasă la 298 K. Această presiune servește la calculele de rezistență ale buteliilor de dioxid de carbon.

Dioxidul de carbon supercritic ( $p > p_c$  și  $T > T_c$ ) folosește ca fază mobilă în cromatografia cu fluid supercritic; se separă astfel lipide și fosfolipide din amestec, alcani, alchene și arene din uleiuri combustibile. Cu același dioxid de carbon supercritic se extrage cofeina din boabele de cafea verde, în procesul tehnologic de decofeinizare.

### 6.4 Diagrama de fază a carbonului

În figură se prezintă schematic diagrama de faze a carbonului.

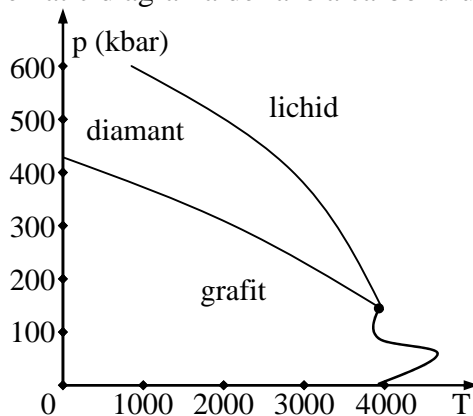


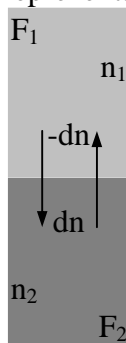
Diagrama de fază a carbonului

Cum se poate observa, lipsesc din aceasta fază solidă fullerena ( $C_{60}$ ) și faza gazoasă. Motivul

este dificultatea obținerii datelor pentru aceste faze. Se observă temperaturile și presiunile foarte mari la care se obține forma lichidă. Se observă modalitatea de transformare spontană a grafitului în diamant, și anume asigurarea condițiilor de presiune și temperatură peste curba de tranziție de fază. Viteza de transformare este însă mică și devine semnificativă doar în apropierea punctului triplu. Din acest motiv, la fabricarea industrială a diamantului se folosesc catalizatori metalici (Ni topit) sau controlul cinetic al reacției de descompunere a  $\text{CH}_4$ .

### 6.5 Stabilitatea fazelor, tranziții de fază și deplasarea echilibrului de faze

Dintre toate fazele unei substanțe, cea mai stabilă este faza cu potențialul chimic cel mai mic. Fie un proces de tranziție de fază ca cel reprezentat în figură.<sup>64</sup>



*Echilibru de faze*

Fie  $n_1$  numărul de moli din faza  $F_1$  și  $n_2$  numărul de moli din faza  $F_2$ . Dacă potențialele chimice ale celor două faze sunt  $\mu_1$  și  $\mu_2$  atunci energiile Gibbs ale celor două faze și ale sistemului sunt:  $G_1 = \mu_1 \cdot n_1$ ,  $G_2 = \mu_2 \cdot n_2$ ,  $G = G_1 + G_2 = \mu_1 \cdot n_1 + \mu_2 \cdot n_2$ . Dacă o cantitate de substanță  $dn$  trece din faza  $F_1$  în faza  $F_2$ , atunci:  $dG_1 = -\mu_1 \cdot dn$ ,  $dG_2 = \mu_2 \cdot dn$ ,  $dG = dG_1 + dG_2 = dn \cdot (\mu_2 - \mu_1)$

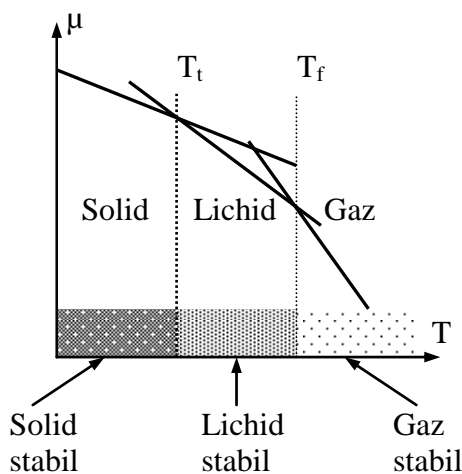
Pentru un sistem izolat:  $dG = d(H - TS) = 0$ . Deoarece  $dn$  și  $(\mu_2 - \mu_1)$  sunt variabile independente, trebuie ca la echilibru:  $dn = 0$ ;  $\mu_2 - \mu_1 = 0$ . La echilibru potențialele chimice ale celor două faze coincid:  $\mu_2 = \mu_1$ .

*La echilibru, potențialul chimic al unei substanțe este același în toată proba, indiferent de numărul fazelor prezente.*

Dependența de temperatură a energiei Gibbs la presiune constantă este:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \text{ așa încât pentru o substanță pură se poate scrie } G = \mu \cdot n \text{ și: } \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{n}$$

Relația exprimă dependența potențialului chimic de temperatură la presiune constantă. Ea arată că odată cu creșterea temperaturii ( $S > 0$ ), potențialul chimic scade.



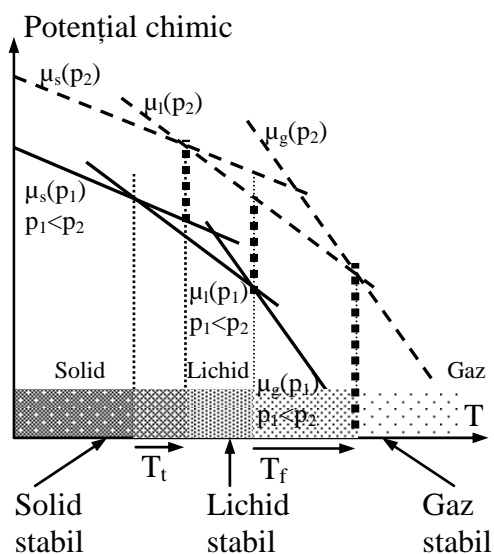
*Potențial chimic vs fază și temperatură*

După cum s-a discutat anterior, panta fazei lichide este mai abruptă decât panta fazei solide și mai puțin abruptă decât panta fazei gazoase. În mod similar cu (8.5) și (8.6), avem:

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



Relația exprimă dependența potențialului chimic de presiune la temperatură constantă. Ea arată că odată cu creșterea presiunii (volumul  $V > 0$ ), potențialul chimic crește. În majoritatea cazurilor (cu excepția apei)  $V(s) < V(l)$  și deci potențialul chimic variază mai rapid în fază lichidă decât solidă. La fel,  $V(l) < V(g)$  și potențialul chimic variază mai rapid în fază gazoasă decât lichidă (v. figura).



Potențial chimic vs fază, presiune și temperatură

**Exemplu.** Să se calculeze efectul asupra potențialului chimic la creșterea presiunii de la 1 bar la 2 bar asupra gheții și a apei la  $0^\circ\text{C}$ . Densitatea gheții este de  $0.917 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , iar aceea a apei lichide este de  $0.999 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  în aceste condiții.

Rezolvare: Din ec. (8.7), la diferențe finite,  $\Delta\mu = V\cdot\Delta p/n = V_m\cdot\Delta p$ . Volumul molar  $V_m$  se obține din masa molară  $M$  și densitate:  $V_m = M/\rho$ .

Rezultă:  $V_m(\text{H}_2\text{O},s) = M/\rho_s$ ;  $V_m(\text{H}_2\text{O},l) = M/\rho_l$ ;  $\Delta\mu(\text{H}_2\text{O},s) = \Delta p\cdot M/\rho_s$ ;  $\Delta\mu(\text{H}_2\text{O},l) = \Delta p\cdot M/\rho_l$

În urma calculului:  $\Delta\mu(\text{H}_2\text{O},s) = 1.97 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta\mu(\text{H}_2\text{O},l) = 1.80 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Se observă că potențialul chimic al apei variază mai puțin decât cel al gheții și dacă la presiunea de 1 bar ele sunt în echilibru atunci cu creșterea presiunii la 2 bar va exista o tendință de topire a gheții. Cantitatea topită va corespunde lucrului mecanic transmis sistemului pentru creșterea de presiune de la 1 bar la 2 bar.

**Exemplu.** Să se calculeze efectul asupra potențialului chimic la creșterea de presiune cu 1 bar asupra unui lichid și a unui solid cu masa molară de  $44 \text{ g/mol}$ , care sunt în echilibru, cu densitățile de  $2.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  și respectiv  $2.50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Rezolvare: se aplică aceleași formule de calcul.

R.:  $\Delta\mu(X,l) = 1.87 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta\mu(X,s) = 1.76 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; se formează solidul.

### 6.6. Curbele de echilibru între faze

Fie două faze  $F_1$  și  $F_2$  ale unei substanțe pure în echilibru la o presiune și temperatură date. Atunci  $\mu(F_1,p,T) = \mu(F_2,p,T)$ . Fie acum o variație infinitezimală a lui  $p$  și a lui  $T$  astfel încât cele două faze să rămână în echilibru (în acest caz deplasarea se face pe drumul descris de curba de echilibru de faze). De aici rezultă că:  $d\mu(F_1,p,T) = d\mu(F_2,p,T)$ .

Folosind ecuațiile (8.6) și (8.7), diferențiala totală a lui  $\mu$  se poate scrie:

$$d\mu = d\mu_p + d\mu_T = -S_m\cdot dT + V_m\cdot dp$$

Dacă scriem această ecuație pentru cele două faze, și egalăm, obținem:

$$d\mu(F_1) = -S_m(F_1)dT + V_m(F_1)dp = -S_m(F_2)dT + V_m(F_2)dp = d\mu(F_2)$$

de unde rezultă *ecuația Clapeyron*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(F_2) - S_m(F_1)}{V_m(F_2) - V_m(F_1)} = \frac{\Delta S_m(F_1, F_2)}{\Delta V_m(F_1, F_2)}$$

#### Echilibrul solid - lichid

De la studiul principiului I și II se știe că topirea este însoțită de o variație molară de entalpie  $\Delta_{\text{top}}H$  și de o variație de entropie  $\Delta_{\text{top}}H/T$ . Obținem:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{top}}H}{T\Delta_{\text{top}}V}$$

Entalpia de topire este pozitivă (excepție doar  ${}^3\text{He}$ ); variația de volum este pozitivă și mică (excepție  $\text{H}_2\text{O}$ ). Pe un interval suficient de mic,  $\Delta_{\text{top}}H/\Delta_{\text{top}}V$  nu variază semnificativ și integrând obținem *ecuația lui James Thompson*:

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{\text{top}}H}{\Delta_{\text{top}}V} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Pentru variații mici ale temperaturii, logaritmul se aproximează prin  $(T_2 - T_1)/T_1$ :

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{\text{top}}H}{T_1\Delta_{\text{top}}V} \cdot (T_2 - T_1)$$

**Exemplu.** Să se construiască curba de echilibru gheață - lichid pentru apă la temperaturi între  $-1^\circ\text{C}$  și  $0^\circ\text{C}$  dacă  $\Delta_{\text{top}}H(\text{H}_2\text{O}) = 6.008 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  și  $\Delta_{\text{top}}V(\text{H}_2\text{O}) = -1.7 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Rezolvare:  $p = 1 - 3.53\cdot 10^4 \cdot \ln(T/273.15\text{K})$ . Pentru grafic luăm câteva valori:

$t(^{\circ}\text{C})$	-1.0	-0.8	-0.6	-0.4	-0.2	0.0
$p(\text{bar})$	130	105	79	53	27	1.0

**Exemplu.** Pentru exemplul anterior, să se calculeze temperatura de topire a gheții la 1.5 kbar.

Rezolvare: se rescrie ecuația obținută în Ex.8.3. cu temperatura în funcție de presiune:

$$T = 273.15 \cdot e^{\frac{1-p}{3.53\cdot 10^4}} = 262\text{K} = -11^\circ\text{C}.$$

*Echilibrul lichid-vapori*

Analog cu (8.11) se obține:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}V}$$

unde  $dp/dT$  este pozitiv, dar mult mai mic decât pentru echilibrul solid-lichid.

În acest caz, parametrul relativ constant este  $\Delta_{\text{vap}}S = \Delta_{\text{vap}}H/T \approx 85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  și se numește *constanta lui Trouton*,  $c_T$ :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_T}{\Delta_{\text{vap}}V}$$

De asemenea,  $\Delta_{\text{vap}}V$  se poate aproxima prin  $V_m(\text{g})$  ( $V_m(\text{l}) \ll V_m(\text{g})$ ).

**Exemplu.** Să se calculeze creșterea punctului de fierbere la o substanță aflată la temperatura camerei ( $t = 25^\circ\text{C}$ ) și presiune normală ( $p = 1 \text{ atm}$ ).

Rezolvare: volumul molar  $V_m$  al unui gaz ideal în condițiile date (se calculează din volumul molar în condiții normale) este  $\sim 25\text{l/mol}$ .

Se calculează  $dp/dT$  din (8.15), și se obține  $0.034\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $dT/dp = 30\text{Katm}^{-1}$ . Pentru  $\Delta p = 0.1 \text{ atm}$   $\Rightarrow \Delta T = 3\text{K}$ .

**Exemplu.** Să se calculeze  $dT/dp$  pentru apă la *punctul normal de fierbere*.

Rezolvare:  $V_m(\text{g}) = RT/p \Rightarrow dT/dp = p/RTc_T = 28\text{K}\cdot\text{atm}^{-1}$ .

Cele două aproximații folosite în cazul echilibrului lichid/gaz, transformă ecuația exactă Clapeyron în *ecuația aproximativă Clausius-Clapeyron*:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

care se poate integra presupunând  $\Delta_{\text{vap}}H$  independentă de temperatură.

$$p_2 = p_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

Observație: Ecuațiile (8.15-8.17) nu se aplică peste temperatura critică  $T_c$  unde lichidul nu există.

**Exemplu.** Să se construiască curba presiunii de vapori a apei între  $-5^\circ\text{C}$  și  $100^\circ\text{C}$  folosind două aproximații: una la  $273\text{K}$  și temperaturi apropiate ( $\Delta_{\text{vap}}H(6.11\text{mbar}) = 45.05 \text{ kJmol}^{-1}$ ) și alta la  $373\text{K}$  și temperaturi apropiate ( $\Delta_{\text{vap}}H(1.01\text{barr}) = 40.66 \text{ kJmol}^{-1}$ ).

Rezolvare: Folosim prima aproximație pentru valori ale temperaturii de la  $-5^{\circ}\text{C}$  la  $47^{\circ}\text{C}$  și a doua aproximație pentru valori de la  $48^{\circ}\text{C}$  la  $100^{\circ}\text{C}$ :

$$p = 6.11 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{45.05 \cdot 10^3}{8.31451} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273}\right)\right), p = 1.01 \cdot \exp\left(-\frac{40.66 \cdot 10^3}{8.31451} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)\right)$$

Se înlocuiesc valorile și se întocmește tabelul de mai jos.

**Valori calculate ale presiunii funcție de temperatură la presiunea de vapori a apei**

t(°C)	-5	0	5	10	20	30	70	80	90	100
p(atm)	0.004	0.006	0.009	0.012	0.024	0.044	0.32	0.48	0.70	1.00

**Exemplu.** Să se calculeze *punctul de fierbere standard* al apei din punctul său normal de fierbere. R.: [99.6°C].

*Echilibrul solid-vapori*

Analog se obține:  $\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{RT^2}$ ,  $p_2 = p_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$

**Exemplu.** Să se construiască curba de echilibru gheață-vapori pe domeniul ( $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $+5^{\circ}\text{C}$ ) știind că la 273K,  $\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = +45.05 \text{ kJmol}^{-1}$  și  $\Delta_{\text{top}}H(\text{H}_2\text{O}) = +6.01 \text{ kJmol}^{-1}$ . Se va lua ca punct de pornire punctul triplu ( $p_3 = 6.11 \text{ mbar}$ ).

Rezolvare: se folosește  $\Delta_{\text{sub}}H(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{top}}H(\text{H}_2\text{O})$ . Rezultă:

**Valori calculate ale presiunii funcție de temperatură la presiunea de vapori a apei**

t(°C)	-10	-5	0	5
p(atm)	0.003	0.004	0.006	0.09

**6.7 Faze, componenți și grade de libertate**

*Numărul de faze* al unui sistem îl notăm cu P.

Sisteme formate dintr-o singură fază ( $P = 1$ ) sunt: un gaz sau un amestec gazos, un cristal, două lichide total miscibile, gheața, o bucată întregă de material solid sau fărâmițată în bucăți mai mici. Sisteme cu două faze ( $P = 2$ ) sunt: gheața cu apă, staniu topit în amestec cu staniu solid. Sisteme cu mai multe faze: carbonatul de calciu în descompunere termică ( $P = 3$  :  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{CaO}(\text{s})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ). Un aliaj a două metale este monofazic ( $P = 1$ ) dacă metalele sunt miscibile și bifazic ( $P = 2$ ) dacă metalele sunt nemiscibile.

Un *constituent* al unui sistem este o specie chimică (ion sau moleculă) prezentă în acesta. Un amestec de etanol+apă are doi constituenți.

Un *component* al unui sistem este un constituent chimic independent al sistemului.

*Numărul de componenți C* este numărul minim de specii independente necesare pentru a defini compoziția tuturor fazelor existente în sistem. De aici rezultă că dacă nu au loc reacții chimice, numărul de componenți este egal cu numărul de constituenți.

În cazul  $\text{CaCO}_3(\text{F1,s})$ ,  $\text{CaO}(\text{F2,s})$ ,  $\text{CO}_2(\text{F3,g})$  avem 3 constituenți și 2 componenți ( $\text{CaO}$  și  $\text{CO}_2$ ).

**Exemplu.** Câți componenți sunt prezenți într-un sistem în care are loc descompunerea termică a clorurii de amoniu?

Rezolvare: descompunerea decurge după reacția:  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{F1,s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{F2,g}) + \text{HCl}(\text{F3,g})$

Deoarece în ambele faze  $\text{NH}_3$  și  $\text{HCl}$  au raport stoichiometric 1:1, constituția fiecărei faze poate fi definită de un singur component ( $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ ). Există deci un singur component ( $C = 1$ ) în sistem.

**Exemplu.** Să se stabilească numărul de componenți din următoarele sisteme:

(a) apa în condițiile în care e posibilă ionizarea sa ( $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ );

(b) soluție apoasă de acid acetic; (c) carbonat de magneziu în echilibru cu  $\text{CO}_2$ .

R.: (a):1, (b):2, (c):2.

*Varianța F* a unui sistem este dată de numărul de variabile intensive care pot varia independent fără a perturba numărul de faze în echilibru.

Într-un sistem monocomponent monofazic ( $C = 1$ ,  $P = 1$ ) presiunea și temperatura pot fi

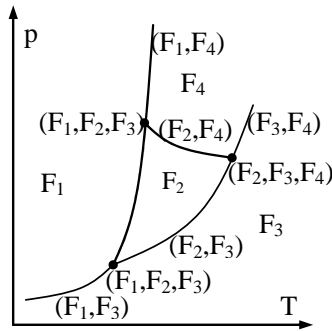
variate independent fără a schimba numărul de faze  $\Rightarrow F = 2$ . Un astfel de sistem este bivariant (are 2 grade de libertate).

Dacă două faze sunt în echilibru atunci la o variație de temperatură este necesară o variație dată de curba de tranziție de fază pentru a păstra echilibrul fazelor, deci  $F = 1$ .

Evident, punctul triplu are  $F = 0$ .

### 6.8 Legea fazelor

Legea fazelor exprimă relația generală între varianța  $F$ , numărul de componenți  $C$  și numărul de faze la echilibru  $P$  (v. figura), stabilită de Gibbs:  $F = C - P + 2$



Faze într-o diagramă de fază

*Demonstrație:* Fie  $Q$  numărul de variabile intensive independente care descriu starea unei faze. Starea fizică se descrie prin doi parametri (de obicei presiunea  $p$  și temperatura  $T$ ). Starea chimică se descrie prin  $(C-1)$  componenți (de obicei fracțiile molare):

$$x_1 + x_2 + \dots + x_{c-1} + x_c = 1; \text{ } C-1 \text{ variabile independente}$$

Pentru o fază,  $Q = 2 + (C-1)$ . Pentru  $P$  faze (presiunea și temperatura este aceeași la echilibru),  $Q = 2 + P(C-1)$ . Nu toate aceste variabile sunt independente; la echilibru avem același potențial chimic în toate fazele pentru toți componenții:

$$\mu(F_1, C_i) = \dots = \mu(F_P, C_i), \text{ } i = 1 \dots C$$

deci  $(P-1)C$  ecuații. De aici:

$$F = Q - (P - 1)C = 2 + (C - 1)P - (P - 1)C = 2 + C - P$$

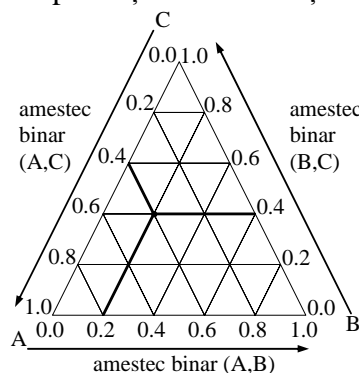
*Sisteme monocomponente* ( $C = 1$ ): legea fazelor (8.19) este  $F = 3 - P$

Cum varianța  $F$  este un număr nenegativ  $F \geq 0 \Rightarrow P \leq 3$ : există cel mult 3 faze în echilibru.

*Sisteme cu doi componenți* ( $C = 2$ ): legea fazelor (8.19) este  $F = 4 - P$ ; variabilele observabile sunt  $p, T, x_1(F_1), x_1(F_2), x_2(F_1), x_2(F_2)$ ; independente pot fi doar 4; acestea pot fi  $p, T, x_1(F_1), x_1(F_2)$  deoarece  $x_1 + x_2 = 1$ .

*Sisteme cu trei componenți* ( $C = 3$ )

Legea fazelor este:  $F = 5 - P$ , deci varianța maximă este 4. Pentru  $T$  și  $p$  constante, rămân 2 grade de libertate, ce reprezintă fracțiile molare a 2 componenți. Un mod de reprezentare a variației echilibrului de fază cu compoziția unui sistem ternar este folosirea unei diagrame Snyder, ca în figură. Fracțiile molare ale celor 3 componenți satisfac relația:  $x_A + x_B + x_C = 1$ .



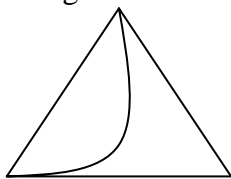
Triunghiul Snyder pentru amestecuri ternare

Fiecare din laturile triunghiului reprezintă compoziția unui amestec binar, în timp ce interiorul triunghiului definește amestecuri ternare. Punctul marcat pe Figura 8.11 reprezintă un amestec ternar în care  $x_A = 0.2, x_B = 0.4$  și  $x_C = 0.4$ .

Ex.8.12. Să se marcheze și apoi să se unească printr-o curbă următoarele puncte obținute experimental pentru miscibilitatea a 3 lichide A, B, și C, ( $x_A, x_B, x_C$ ):

(.0, .0, 1.), (.1, .2, .7), (.2, .3, .5), (.3, .3, .4, .3), (.4, .5, .1), (.5, .5, .0).

Rezolvare: diagrama obținută are forma din figură.



Curbă de miscibilitate în  $\Delta$  Snyder

### 6.9 Legea lui Raoult

Legea lui Raoult<sup>65</sup> descrie legătura între presiunile parțiale de vapori a unei soluții ideale.

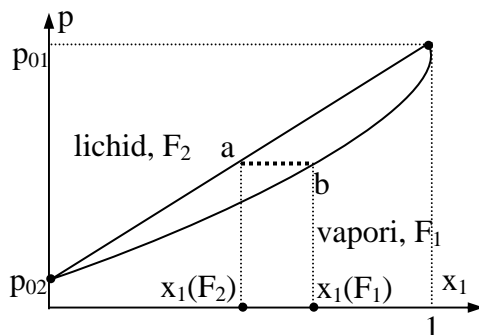
Fie  $F_1$  o fază de vapori și  $F_2$  o fază lichidă (v. figura). Atunci:

$$p_1(F_1) = x_1(F_2) \cdot p_{01}, \quad p_2(F_2) = x_2(F_2) \cdot p_{02},$$

$$p = p_1(F_1) + p_2(F_1) = p_{02} + (p_{01} - p_{02}) \cdot x_1(F_1)$$

Din ecuațiile de mai sus rezultă că presiunea amestecului de vapori variază liniar cu compoziția de la  $p_{01}$  (presiunea de vapori a primului component dacă s-ar afla singur în întreg volumul, când  $x_1 = 1$ ) la  $p_{02}$  (pt.  $x_1 = 0$ ).

Ținând seama și de echilibrul ce se stabilește în lichid, o diagramă ce reprezintă amestecul în funcție de compoziția acestuia se prezintă ca în figură.



Legea Raoult

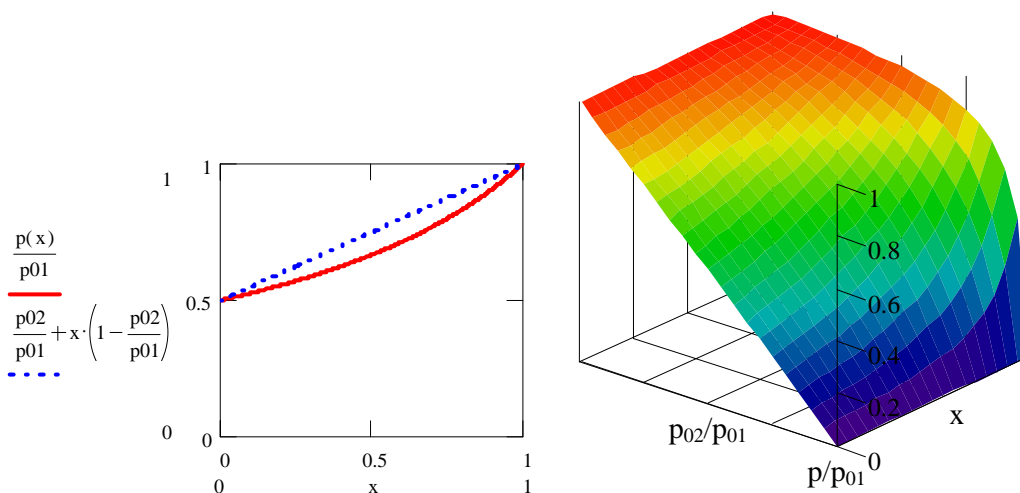
Legea Dalton dă presiunile parțiale în funcție de fracțiile molare și presiunea  $p$ :

$$p_1(F_1) = x_1(F_1) \cdot p; \quad p_2(F_1) = x_2(F_1) \cdot p$$

Legea Dalton se poate combina cu legea Raoult obținându-se:

$$p = \frac{p_{01}p_{02}}{p_{01} + (p_{02} - p_{01}) \cdot x_1(F_1)}$$

care se poate reprezenta grafic (figura de mai jos), și după cum se observă este chiar dependența schematizată din figura de mai sus.



Legea Raoult pentru  $p_{01} = 2 \cdot p_{02}$  și pentru cazul general

Efectuând o serie de transformări relației Raoult-Dalton, se obține:

$$p = \frac{p_{01}p_{02}}{p_{01} + (p_{02} - p_{01}) \cdot x} = \frac{p_{01}}{p_{01}} \frac{p_{02}}{1 + (p_{02}/p_{01} - 1) \cdot x} = p_{01} \frac{p_{02}/p_{01}}{1 + (p_{02}/p_{01} - 1) \cdot x}$$

$$\frac{p}{p_{01}} = \frac{p_{02}/p_{01}}{1 + (p_{02}/p_{01} - 1) \cdot x}; \quad p_{r01} = \frac{p_{02r01}}{1 + (p_{02r01} - 1)x}$$

Reprezentarea tridimensională dă astfel expresia presiunii amestecului de vapori  $p$  relativă la presiunea componentului 01 -  $p_{r01}=p/p_{01}$  în funcție de fracția componentului 01 -  $x$  și de presiunea componentului 02 relativă la presiunea componentului 01 -  $p_{02r01}=p_{02}/p_{01}$ .

## 7. Elemente de cinetică chimică; Aplicații

### 7.1 Echilibrul chimic

Cinetica chimică se ocupă cu studiul vitezelor de reacție. Cu ajutorul instrumentelor cineticii chimice se efectuează preziceri asupra timpului necesar pentru ca un amestec de reacție să ajungă în apropiere de echilibru.

În unele cazuri concentrația produșilor este cu mult mai mare (două trei ordine de mărime) decât concentrația reactanților netransformați din amestecul final. În acest caz se spune că reacția este *completă*. În alte cazuri, numeroase, amestecul final de echilibru are concentrații apreciabile atât de reactanți cât și de produși.

Energia Gibbs poate fi folosită pentru a prevedea compoziția de echilibru în orice condiții. Este foarte important, cu precădere în industrie, ca instalațiile în care se desfășoară reacții chimice să fie astfel construite încât, din punct de vedere economic, să *maximizeze randamentele de obținere a produșilor* și să *minimizeze costurile de obținere*. Cele mai des folosite variabile pentru aceste funcții sunt presiunea și temperatura:  $\eta_{\text{produși}} = \eta(p, T) = \max.$ ;  $\text{Cost}_{\text{reacție}} = \text{Cost}(p, T) = \min.$

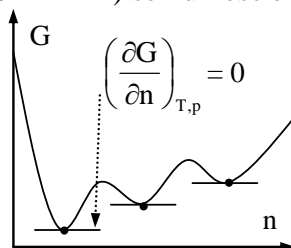
Termodinamica dă o rețetă foarte exactă a dependenței raportului la echilibru și implicit a randamentului de presiune și temperatură.

După cum s-a văzut și la tranzițiile de fază, echilibrul este caracterizat de egalitatea potențialelor chimice ale tuturor fazelor.

Fie cazul  $A \leftrightarrow B$  (ex. pentan  $\leftrightarrow$  2-metilbutan). Presupunem că o cantitate  $dn$  de substanță A se transformă în B. Se poate scrie:  $dn_A = -dn$ ;  $dn_B = dn$ . Funcția  $n = n(t)$  se numește *avansarea reacției* și caracterizează desfășurarea reacției. Astfel, avem  $n(0) = 0$  (nu există substanță A transformată în B). La momentul  $t_0$  la care  $n(t_0) = 1$  avem 1 mol de A transformat în 1 mol de B. Ca și la tranzițiile de fază, variația energiei Gibbs corespunzătoare cantității  $dn$ , la presiune și temperatură constante este:

$$dG = dG_A + dG_B = dn \cdot (\mu_B - \mu_A); \quad \Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \mu_B - \mu_A; \quad dG = \Delta_r G \cdot dn$$

Astfel, dacă într-un moment  $t$ ,  $\mu_A(t) > \mu_B(t)$ , atunci reacția  $A \rightarrow B$  este spontană; dacă  $\mu_A(t) < \mu_B(t)$  atunci reacția  $A \leftarrow B$  este spontană; dacă  $\mu_A(t) = \mu_B(t)$  atunci  $t$  este un *moment de echilibru* al reacției. Spunem în acest caz că *reacția este la echilibru*. În figură e reprezentată energia Gibbs  $G$  în funcție de avansarea reacției  $n$ . Un *punct de echilibru corespunde totdeauna la panta 0 la minimul curbei*  $G = G(n)$  (respectiv la  $\mu_B - \mu_A = 0$ ). Prin (9.2) definește energia Gibbs de reacție  $\Delta_r G$ . Reacțiile pentru care  $\Delta_r G < 0$  (spontană  $A \rightarrow B$ ) se numesc *exergonice* (producătoare de lucru); reacțiile pentru care  $\Delta_r G > 0$  (spontană  $A \leftarrow B$ ) se numesc *endergonice* (consumatoare de lucru).



Energia Gibbs și avansarea unei reacții

## 7.2 Tehnici experimentale de cinetică chimică

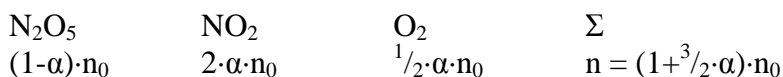
Un alt motiv pentru care studiul vitezelor de reacție interesează este înțelegerea *mecanismelor de reacție*, respectiv descompunerea acestora într-o serie de secvențe de etape elementare. Într-o astfel de descompunere, o reacție se reprezintă sub forma unui *graf de reacție* în care *nodurile grafului de reacție reprezintă produșii intermediari* aflați în echilibru instabil iar *arcele grafului de reacție reprezintă procesele de transformare* care au loc la trecerea dintr-o formă chimică în alta.

Tehnicile de urmărire a evoluției unei reacții vizează urmărirea parametrilor măsurabili: temperatură, presiune (acolo unde sunt implicate gaze), concentrație.

Fie de exemplu o reacție unde sunt implicate gaze:  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ . La descompunerea a 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_5$  se formează  $5/2$  moli de gaz, astfel că presiunea crește când reacția avansează, dacă volumul rămâne constant. Dezavantajul acestei metode constă în faptul că nu este specifică, adică, toate moleculele din faza gazoasă contribuie la presiune, iar evoluția reacției poate fi caracterizată cel mai bine doar de presiunea parțială a  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Din acest motiv este necesar să exprimăm această presiune în funcție de presiunea totală.

**Exemplu.** Cum variază presiunea totală în timpul descompunerii în fază gazoasă a  $\text{N}_2\text{O}_5$ ?

Rezolvare: se presupune că gazele evoluează după modelul gazului ideal; presiunea totală  $p$  este direct proporțională cu numărul de molecule  $n$  (Dalton) și  $p/n = p_0/n_0$ . Fie  $\alpha$  gradul de disociere al  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; avem:



deci  $p = p_0 \cdot (1+3/2\cdot\alpha)$ ;  $\alpha = 1$  (reacție totală)  $\Rightarrow p = p_0 \cdot 5/2$ .

**Exemplu.** Să se aplice calculul din exemplul anterior pentru reacția de descompunere:



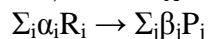
*Tehnicile cinetice vizează analiza în timp real* a compoziției sistemului. S-au pus la punct tehnici aplicabile la reacții rapide (când o reacție durează mai puțin de 1s); tehnicile *izotopice*<sup>66</sup> (marcarea cu izotopi radioactivi a probelor) permit observarea proceselor care reacționează în timpi de ordinul femtosecundelor ( $1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$ ).

*Metodele dinamice* antrenează moleculele de probă într-o mișcare de-a lungul unui tub și se observă compoziția cu ajutorul unui spectrofotometru la diferite poziții în spațiu, ceea ce, pentru o curgere continuă și uniformă cu viteză constantă corespunde la diferiți timpi de reacție. Cinetica enzimatică folosește o astfel de tehnică de observare.

*Flash-fotoliza*<sup>67</sup> (fotoliza fulger) folosește lumină cromatică sau laser pentru a fotografia proba pe durate variind de la  $10^{-5}\text{s}$  până la  $10^{-12}\text{s}$ , spectrul fiind înregistrat electronic sau fotografic.

## 7.3 Viteza de reacție

Fie o reacție de forma:  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ ; fie  $[\text{A}]$ ,  $[\text{B}]$  și  $[\text{C}]$  concentrațiile molare ale lui A, B, respectiv C. Fie  $v_A$  și  $v_B$  vitezele de consumare ale lui A și respectiv B:  $v_A = d[\text{A}]/dt$ ;  $v_B = d[\text{B}]/dt$ ; fie  $v_C$  viteza de formare a lui C:  $v_C = d[\text{C}]/dt$ . Pentru o reacție stoichiometrică, o moleculă A și una B formează o moleculă C, deci:  $-v_A = -v_B = v = v_C$ ; Extinzând la cazul general, pentru reacția:



stoichiometria reacției ne duce la o relație între vitezele de consumare și formare în forma:

$$-v_i/\alpha_i = v_j/\beta_j \text{ cu } \forall i \in I, \forall j \in J, v_i = d[\text{R}_i]/dt; v_j = d[\text{P}_j]/dt$$

unde  $(\text{R}_i, i \in I)$  reactanți și  $(\text{P}_j, j \in J)$  produși. Se definește *viteza de reacție*  $v$ <sup>68</sup> prin:

$$-v_i/\alpha_i = v = v_j/\beta_j, i \in I, j \in J$$

**Exemplu.** Viteza de formare a NO în reacția  $2\text{NOBr}(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$  este  $1.6 \cdot 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ . Care este viteza de reacție și viteza de consumare a NOBr.

Rezolvare: viteza de consumare a NOBr este egală cu viteza de formare a NO, deci  $1.6 \cdot 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ . Viteza de reacție  $v$  este  $v_{\text{NOBr}}/2$ , deci  $8 \cdot 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Experimental, s-a pus în evidență că pentru o reacție generală de forma (9.4) expresia vitezei de reacție este în cele mai multe cazuri de forma:

$$v = \kappa \cdot \prod_{i \in I} [\text{R}_i]^{\gamma_i}$$

unde:  $\kappa$  se numește *constantă de viteză de reacție* ;  
 $\gamma_i$  ordin de reacție al speciei  $R_i$  ;  
 $\sum_i \gamma_i$  se numește *ordin total de reacție*.

Pentru cazurile care nu se supun modelului de viteză din ecuația (9.7), nu se pot evidenția decât ordine parțiale de reacție și nu se poate evidenția un ordin total de reacție. Un exemplu în

acest sens este reacția:  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ ,  $v = \frac{\kappa \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{[H_2] + \kappa' \cdot [HBr]}$ .

După cum s-a observat, *legea de viteză se determină experimental* și nu poate fi dedusă din stoechiometria reacției. Un exemplu de reacție care respectă (6) este descompunerea termică a pentaoxidului de azot:  $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ ,  $v = \kappa \cdot [N_2O_5]$ . Există cazuri în care se respectă în legea de viteză stoechiometria reacției, ca la oxidarea monoxidului de azot:



Există și reacții cu lege de viteză cu ordin 0 (dintre reacțiile eterogene):  $v = \kappa$ . Un exemplu în acest sens este descompunerea catalitică (pe wolfram) a  $PH_3$ :  $PH_3(g) \rightarrow P(g) + \frac{3}{2}H_2(g)$  la temperatură și presiune ridicate.

Studiul cinetic al unei reacții presupune:

- ÷ stabilirea legii de viteză;
- ÷ identificarea constantelor;
- ÷ stabilirea mecanismelor de reacție în acord cu legea de viteză;
- ÷ stabilirea dependențelor vitezelor de reacție în funcție de temperatură.

#### 7.4 Stabilirea și integrarea legilor de viteză

*Metoda izolării* în stabilirea legilor de viteză. În *stabilirea legilor de viteză* se parcurg următorii pași:

- ÷ se identifică toți produșii, intermediarii și reacțiile secundare;
- ÷ se desfășoară reacția cu toți reactanții în exces, cu excepția unuia,  $R_0$ ;
- ÷ se aproximează  $[R_i] \approx [R_{0i}]$  pentru toți reactanții  $R_i$  cu  $i \neq 0$  și atunci (9.7) devine:

$$v = \kappa_0 \cdot [R_0]^{\gamma_0}, \kappa_0 = \kappa \cdot \prod_{i \in I, i \neq 0} [R_{0i}]^{\gamma_i} = \text{const.} \quad (R1)$$

unde:  $\kappa_0 > 0$  și astfel reacția evoluează cu ordinul  $\gamma_0$  (numită *reacție de ordin pseudo- $\gamma_0$* ). *Metoda vitezelor inițiale* este utilizată frecvent împreună cu metoda izolării și constă în măsurarea vitezei de reacție la începutul reacției pentru diferite concentrații inițiale  $[R_{0i}]$  ale reactanților.

Pentru un reactant izolat, se logaritmează ecuația de tipul (R1),

$$\log(v) = \log(\kappa_0) + \gamma_0 \cdot \log([R_0])$$

Efectuând determinările ( $[R_0], v$ ) pentru diferite concentrații  $[R_0]$  și efectuând regresia liniară a valorilor ( $\log([R_0]), \log(v)$ ) se obțin constantele  $\log(\kappa_0)$  și  $\gamma_0$ .

*Integrarea legilor de viteză* se efectuează prin separarea variabilelor.<sup>69</sup>

Astfel, pentru legi de viteză de tipul (R1):

$$\frac{d[R_0]}{dt} = -v = -\kappa_0 \cdot [R_0]^{\gamma_0}, \frac{d[R_0]}{[R_0]^{\gamma_0}} = -\kappa_0 \cdot dt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} [R_0] = [R_{00}] \cdot e^{-\kappa_0 t}, \gamma_0 = 1 \\ [R_0] = \left( [R_{00}]^{1-\gamma_0} + (1-\gamma_0) \cdot \kappa_0 \cdot t \right)^{\frac{1}{1-\gamma_0}}, \gamma_0 \neq 1 \end{cases}$$

Pentru legi de viteză de consumare de reactant  $v_0 = v(R_0)$  de tipul:

$$v_0 = d[R_0]/dt = \kappa_{01} \cdot [R_0]^{\gamma_0} \cdot [R_1]^{\gamma_1} \quad (R2)$$

dependența concentrației substanței  $R_0$  de timp se obține ținând seama de stoechiometria reacției:

$$\frac{d[R_0]}{dt} = -\kappa_{01} \cdot ([R_{00}] - [R_0])^{\gamma_0} \cdot \left( [R_{10}] - \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \cdot [R_0] \right)^{\gamma_1}$$

care se rezolvă prin separarea variabilelor și integrare. Folosind MathCad, se fac substituțiile:

$$[R_0] = x; [R_{00}] = r_0; [R_{10}] = r_1; \alpha_1/\alpha_0 = s; \gamma_0 = p; \gamma_1 = q$$



când se obține:

$$dx/dt = -\kappa_{01} \cdot (r_0 - x)^p \cdot (r_1 - s \cdot x)^q$$

și se poate calcula pentru diferite valori ale lui p și q:

$$p = q = 1: \kappa_{01} \cdot t = \frac{1}{r_1 - s \cdot r_0} \cdot \ln \frac{r_0 - x}{r_1 - s \cdot x}$$

$$p = q = 2: \kappa_{01} \cdot t = \frac{2 \cdot s}{(r_1 - s \cdot r_0)^3} \cdot \left[ \frac{(2 \cdot s \cdot x - s \cdot r_0 - r_1) \cdot (r_1 - s \cdot r_0)}{2 \cdot s \cdot (r_0 - x) \cdot (r_1 - s \cdot x)} + \ln \frac{r_1 - s \cdot x}{r_0 - x} \right]$$

$$p = 1 \text{ și } q = 2: \kappa_{01} \cdot t = \frac{1}{(r_1 - s \cdot r_0)^2} \cdot \left( \frac{r_1 - s \cdot r_0}{r_1 - s \cdot x} + \ln \frac{r_1 - s \cdot x}{r_0 - x} \right)$$

### 7.5 Reacții în apropiere de echilibru

Fie o reacție în care inițial avem numai reactanți ( $R_i, i \in I$ ) și care evoluează de la valorile inițiale stoichiometrice  $[R_{0i}] = \alpha_i \cdot (n/V)$ ,  $i \in I$  (pentru cantitățile de reactanți) către echilibru la valorile  $[R_i] = \alpha_i \cdot (1 - \alpha) \cdot (n/V)$ ,  $i \in I$  obținute prin creșterea coeficientului  $\alpha$ :

$$\sum_i \alpha_i R_i \rightarrow \sum_j \beta_j P_j, \nu_R = \kappa_R \cdot \prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i} = \kappa_R \cdot \Pi_i (\alpha_i \cdot (1 - \alpha) \cdot (n/V))^{\gamma_i} \quad (R3)$$

iar viteza de variație a reactantului  $R_i$  produsă prin reacția directă este:

$$\nu_{Ri} = -\alpha_i \cdot \nu_R = -\alpha_i \cdot \kappa_R \cdot \Pi_i (\alpha_i \cdot (1 - \alpha) \cdot (n/V))^{\gamma_i}$$

Odată cu formarea produșilor de reacție  $[P_j] = \alpha \cdot (n/V) \cdot (\beta_j)$ ,  $j \in J$ , începe să fie posibilă și reacția inversă; expresia vitezei reacției inverse în funcție de  $\alpha$  este:

$$\sum_i \alpha_i R_i \leftarrow \sum_j \beta_j P_j, \nu_P = \kappa_P \cdot \prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j} = \kappa_P \cdot \Pi_j (\beta_j \cdot \alpha \cdot (n/V))^{\delta_j}$$

Viteza de producere a reactantului  $R_i$  din reacția inversă este:

$$\nu_{Pi} = \nu_P \cdot \alpha_i = \alpha_i \cdot \kappa_P \cdot \Pi_j (\beta_j \cdot \alpha \cdot (n/V))^{\delta_j}$$

Viteza reacției directe (9.18) este  $\nu_{Ri} = -\nu_R \cdot \alpha_i$  iar viteza reacției inverse (9.19) este  $\nu_{Pj} = -\nu_P \cdot \beta_j$ .

În intervalul de timp  $dt$ , reacția directă va produce variația concentrației reactantului  $R_i$  cu  $d[R_i]_d = \nu_{Ri} \cdot dt$  în timp ce reacția inversă va produce variația concentrației reactantului  $R_i$  cu  $d[R_i]_i = \nu_{Pi} \cdot dt$  și variația globală  $d[R_i]$  a concentrației  $[R_i] = \alpha_i \cdot (1 - \alpha) \cdot (n/V)$  este dată de:

$$d[R_i] = d[R_i]_d + d[R_i]_i = -\alpha_i \cdot (n/V) \cdot d\alpha = (\nu_{Pi} + \nu_{Ri}) \cdot dt$$

Însumând, ecuația diferențială care descrie cele două fenomene opuse (care se petrec concomitent), cel de producere a produșilor  $P_j$  din reactanții  $R_i$  și fenomenul de producere a reactanților  $R_i$  din produșii  $P_j$ :

$$-(n/V) \cdot d\alpha/dt = \kappa_P \cdot \Pi_j (\beta_j \cdot \alpha \cdot (n/V))^{\delta_j} - \kappa_R \cdot \Pi_i (\alpha_i \cdot (1 - \alpha) \cdot (n/V))^{\gamma_i}$$

ecuație diferențială care descrie dependența avansului reacției  $\alpha$  funcție de timp.

Integrarea acestei ecuații diferențiale permite obținerea concentrației reactantului  $R_i$  până la echilibru. Valoarea concentrației la echilibru se obține la asimptota orizontală a acestei curbe la  $+\infty$ . Pentru exemplificare, când  $|I| = |J| = \alpha_1 = \beta_1 = \gamma_1 = \delta_1 = 1$  ecuația de mai sus devine:

$$-d\alpha/dt = \kappa_P \cdot \alpha - \kappa_R \cdot (1 - \alpha)$$

care prin integrare și identificarea constantei la limită  $\alpha(0) = 0$ , duce la:

$$\alpha = \frac{\kappa_R}{\kappa_R + \kappa_P} \left( 1 - e^{-(\kappa_R + \kappa_P)t} \right)$$

Prin trecere la limită  $\alpha(\infty) = \frac{\kappa_R}{\kappa_R + \kappa_P}$ , care dă compoziția de echilibru.

La echilibru,  $\nu_R = \nu_P$ . Se definește:

$$K = \frac{\prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j}}{\prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i}} = \frac{\kappa_R}{\kappa_P}$$

numită constanta de echilibru a reacției. Pentru cazul (R3), se poate verifica că avem:

$$K = \frac{\alpha(\infty)}{1 - \alpha(\infty)} = \frac{\kappa_R}{\kappa_P}$$

**Exemplu.** Să se exprime constanta de echilibru pentru o reacție în etape.

Rezolvare: Fie cazul simplificat al unei reacții generale cu două etape. În prima etapă reactanții  $R_i$  formează produșii  $P_j$  după o reacție cu coeficienții stoechiometrici  $\alpha_i$  și  $\beta_j$  și ordinele de reacție  $\gamma_i$  și  $\delta_j$  ( $\alpha_i$ ,  $\beta_j$ ,  $\gamma_i$ ,  $\delta_j$  pot fi și numere nule); în a doua etapă produșii  $P_j$  reacționează pentru a forma produșii finali  $Q_k$  după o reacție cu coeficienții stoechiometrici  $\varepsilon_i$  și  $\zeta_j$  și ordinele de reacție  $\sigma_i$  și  $\tau_j$  ( $\varepsilon_i$ ,  $\zeta_j$ ,  $\sigma_i$ ,  $\tau_j$  pot fi și numere nule). Fie constantele de viteză pentru prima etapă de reacție  $\kappa_R$  și  $\kappa_P$  și constantele de viteză pentru a doua etapă de reacție  $\varphi_P$  și  $\varphi_Q$ . Relația (9.26) aplicată în cele două cazuri duce la:

$$v_R = v_P: K_{RP} = \frac{\prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j}}{\prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i}} = \frac{\kappa_R}{\kappa_P}; \omega_P = \omega_Q: K_{PQ} = \frac{\prod_{k \in K} [Q_k]^{\tau_k}}{\prod_{j \in J} [P_j]^{\sigma_j}} = \frac{\varphi_P}{\varphi_Q}$$

Dacă considerăm că reacția a doua decurge exclusiv cu substanțe produse din prima reacție (în caz contrar se pot adăuga în prima reacție cu coeficienți 1), atunci raportul:

$$\frac{\prod_{k \in K} [Q_k]^{\tau_k} \cdot \prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j}}{\prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i} \cdot \prod_{j \in J} [P_j]^{\sigma_j}}$$

obținut din ridicarea concentrațiilor la ordinele de reacție va defini constanta globală. Se poate restrânge, când se obține (vezi și 9.26):

$$K_{RPQ} = \frac{\prod_{k \in K} [Q_k]^{\tau_k}}{\prod_{i \in I} [R_i]^{\gamma_i}} \cdot \prod_{j \in J} [P_j]^{\delta_j - \sigma_j} = \frac{\kappa_R}{\kappa_P} \cdot \frac{\varphi_P}{\varphi_Q} = K_{RP} \cdot K_{PQ}$$

relație care se poate verifica ușor făcând  $K = \emptyset$ ,  $\sigma_j = 0$  și  $\varphi_P = \varphi_Q = 1$ .

**Exemplu.** Să se aplice raționamentul la seria de reacții:  $A + B \rightarrow C$ ;  $C + D \rightarrow 2P$ ;  $C + B \rightarrow D$ .

### 7.6 Dependența vitezei de reacție de temperatură

Vitezele multor reacții cresc cu temperatura. Dacă  $\kappa = \kappa(T)$  este constanta de viteză a unei reacții, atunci raportul:

$$\frac{\kappa(T+10)}{\kappa(T)}$$

poate caracteriza viteza de creștere cu temperatura a vitezei de reacție.<sup>70,71</sup>

Experimental s-a pus în evidență că pentru multe reacții spontane, raportul (9.30) ia valori în intervalul [1.82, 4.13] unde prima valoare corespunde hidrolizei acetatului de metil de la 298 K la 308 K iar ultima valoare corespunde hidrolizei zaharozei în același interval de temperatură.

O altă observație experimentală este exprimată prin *Legea Arrhenius*<sup>72,73</sup>:

$$\ln(\kappa) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \text{ sau } \kappa = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

unde:  $A$  este o constantă numită *factor preexponențial* sau *factor de frecvență*;  $E_a$  *energie de activare*.  $A$  și  $E_a$  se mai numesc *parametrii Arrhenius* de reacție. Se mai folosește și expresia:

$$-RT \cdot \ln(\kappa) = \Delta^\ddagger G \text{ sau } \kappa = e^{-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}}$$

care combină cei doi parametri în unul singur,  $\Delta^\ddagger G$  numit *energie de activare Gibbs*.

#### Valori pentru parametrii Arrhenius<sup>74</sup>

Reacții de ordinul $\sum_i \gamma_i = 1$	$A$ [ $s^{-1}$ ]	$E_a$ [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ]
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$3.98 \cdot 10^{13}$	160
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	$4.94 \cdot 10^{13}$	103.4
Reacții de ordinul $\sum_i \gamma_i = 2$	$A$ [ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]	$E_a$ [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ]
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$8 \cdot 10^{10}$	42
$C_2H_5ONa + CH_3I$ în $CH_3OH$	$2.42 \cdot 10^{11}$	81.6

Exemplu. Determinarea parametrilor Arrhenius. S-a măsurat viteza reacției de ordinul 2 de

descompunere a acetaldehidei (etanal, CH<sub>3</sub>CHO), în domeniul de temperaturi 700-1000 K, rezultând constantele de viteză din tabelul următor. Să se calculeze energia de activare și factorul preexponențial.

T [K]	700	730	760	790	810	840	910	1000
$\kappa$ [L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20.0	145

Metoda: se face regresia:

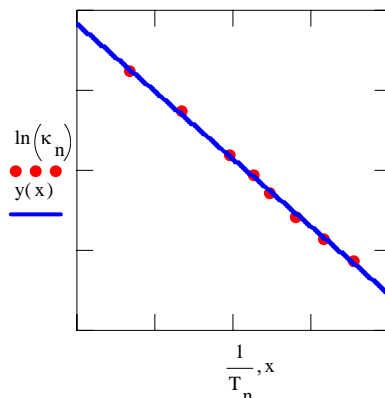
$$\ln(\kappa) = a \cdot (1/T) + b$$

Cu a și b obținuți astfel, se exprimă E<sub>a</sub> și  $\kappa$  din relațiile:

$$\ln(\kappa) = b; -E_a/R = a.$$

Rezolvare: se preiau datele în MathCad și se fitează regresia ca în figură.

$$y(x) := -2.265 \cdot 10^4 \cdot x + 27.707$$



Parametri Arrhenius din constante de viteză

Din calcul, se obține:

$$E_a = 184 \text{ kJmol}^{-1} \text{ și } A = 5.30 \cdot 10^{11} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

**Exemplu.** Să se determine parametrii A și E<sub>a</sub> din următoarele date:

T [K]	300	350	400	450	500
$\kappa$ [L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	7.9·10 <sup>6</sup>	3.0·10 <sup>7</sup>	7.9·10 <sup>7</sup>	1.7·10 <sup>8</sup>	3.2·10 <sup>8</sup>

### 7.7 Examinarea legilor de viteză de reacție în funcție de mecanism

Un mod diferit de abordare a cineticii de reacție de cel al cineticii experimentale îl constituie cel în care se suspectează că procesul chimic analizat se desfășoară după un anumit *mecanism*.

Pentru a înțelege conceptul de mecanism, fie un proces chimic în care H<sub>2</sub> și Br<sub>2</sub> reacționează pentru a forma HBr. Un studiu de cinetică chimică asupra unei astfel de reacții ar putea arăta că reacția se produce prin atacul unui atom de Br asupra moleculei de H<sub>2</sub> urmată de câteva etape succesive și nu printr-o singură etapă în care o moleculă de H<sub>2</sub> ar ciocni o moleculă de Br<sub>2</sub> pentru ca atomii să-și schimbe partenerii pentru a forma molecule de HBr.

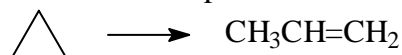
Pentru a înțelege cele ce urmează este necesar să se definească molecularitatea.

*Molecularitatea* este numărul de molecule de reactant care participă într-o reacție elementară (presupusă etapă individuală într-un mecanism de reacție).

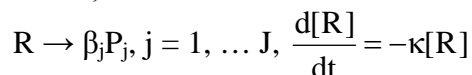
Spre deosebire de ordinul de reacție, care este o mărime dedusă experimental din legea de viteză și care se aplică unei reacții generale, molecularitatea se aplică reacțiilor elementare individuale presupuse a fi etape în mecanismul de reacție.

#### Reacții elementare monomoleculare

Într-o reacție elementară monomoleculară o singură moleculă suferă o rearanjare de structură sau descompunere. Un exemplu este izomerizarea ciclopropanului la propenă:



Cazul general al reacției elementare monomoleculare se exprimă printr-o reacție de forma:

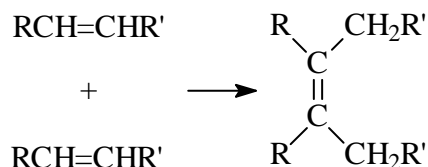


Legea de viteză pentru o astfel de reacție se scrie direct pe baza ecuației chimice, așa cum se poate observa și în ecuația (10.1). Rearanjarea propenei are, în acord cu ecuația generală un singur produs de reacție,  $J = 1$  și coeficientul  $\beta_j = 1$ .

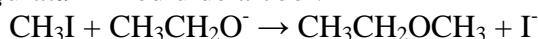
O reacție elementară monomoleculară este de ordinul 1, deoarece numărul de molecule din reactant care se descompun într-un interval scurt  $dt$  este proporțional cu numărul de molecule disponibile să reacționeze, adică cu  $[R]$ .

### Reacții elementare bimoleculare

O reacție elementară bimoleculară este de ordinul 2. Într-o reacție elementară bimoleculară se ciocnesc două molecule și schimbă între ele energie, atomi sau grupe de atomi, sau suferă alt schimb (electroni); reacțiile elementare bimoleculare corespund multor reacții omogene, ca dimerizarea alchenelor și dienelor:



Tot reacții elementare bimoleculare sunt și cele de tipul următoarei reacții, dintre iodura de metil și alcoolul etilic, desfășurată în mediu de alcool:



Mecanismul acestei reacții este unul bimolecular, dovedit și de legea experimentală de viteză:

$$v = \kappa \cdot [\text{CH}_3\text{I}] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-]$$

Revenind acum la cazul general al reacției elementare bimoleculare de ordinul 2, avem:

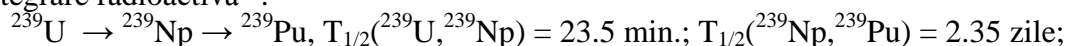
$$\text{R}_1 + \text{R}_2 \rightarrow \beta_j \text{P}_j, j = 1, \dots, J, \quad \frac{d[\text{R}_1]}{dt} = -\kappa[\text{R}_1][\text{R}_2]$$

O reacție elementară bimoleculară este de ordinul 2, deoarece viteza ei este proporțională cu viteza cu care reactanții se ciocnesc, fiind proporțională cu concentrația lor. În orice caz, orice presupunere în legătură cu mecanismul unei reacții, inclusiv cu mecanismul unei reacții elementare de ordinul 2, trebuie să fie urmată de faza de testare a modelului presupus.

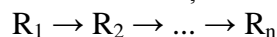
De notat este că corespondența între ordinul reacției și tipul reacției nu este biunivocă. Astfel, dacă reacția este un proces elementar de ordinul 2, atunci ordinul de reacție este 2; invers însă, dacă ordinul de reacție este 2, reacția poate urma un mecanism complex; mecanismul postulat poate fi argumentat prin investigarea produșilor secundari și a intermediarilor în timpul reacției.

### Reacții elementare monomoleculare consecutive (succesive)

Un alt caz elementar îl constituie reacțiile monomoleculare consecutive<sup>75</sup>, de exemplu reacția de dezintegrare radioactivă<sup>76</sup>:



Cazul general al acestor reacții se exprimă prin ecuația:



Fie constantele de viteză ale acestor reacții monomoleculare  $\kappa_{1,2}, \dots, \kappa_{n-1,n}$ ; viteza de descompunere a lui  $\text{R}_1$  este dată de:

$$\frac{d[\text{R}_1]}{dt} = -\kappa_{1,2}[\text{R}_1]$$

iar vitezele globale de formare ale intermediarilor  $\text{R}_2, \dots, \text{R}_{n-1}$  sunt date de diferențele între viteza de formare a intermediarilor din reacțiile lor de formare și viteza de consumare din reacțiile lor de descompunere<sup>77</sup>:

$$\frac{d[\text{R}_j]}{dt} = -\kappa_{j,j+1}[\text{R}_j] + \kappa_{j-1,j}[\text{R}_{j-1}], j = 2, \dots, n-1$$

Viteza de formare a produsului final  $\text{R}_n$  este dată de o expresie similară cu (10.3):

$$\frac{d[\text{R}_n]}{dt} = \kappa_{n-1,n}[\text{R}_{n-1}]$$

Integrarea duce la:  $[\text{R}_1] = [\text{R}_1]_0 \cdot e^{-\kappa_{1,2} \cdot t}$

Dacă se presupune că este prezent inițial numai  $R_1$  ( $[R_j]_0 = 0, j > 1$ ), atunci soluțiile ecuațiilor se pot obține succesiv; prima integrare duce la:

$$[R_2] = \frac{\kappa_{1,2}}{\kappa_{2,3} - \kappa_{1,2}} \cdot (e^{-\kappa_{1,2} \cdot t} - e^{-\kappa_{2,3} \cdot t}) \cdot [R_1]_0$$

Rezolvarea în continuare a sistemului de ecuații diferențiale se complică, înlocuirea lui în ecuația corespunzătoare ducând la o ecuație diferențială neomogenă de ordinul 1, dar poate fi rezolvat elegant cu ajutorul MathCad-ului. Identificarea constantelor de integrare ce apar pe parcursul rezolvării se face ținând seama de valorile inițiale ale concentrațiilor și de ecuația bilanțului concentrațiilor:

$$[R_1] + [R_2] + \dots + [R_n] = [R_1]_0$$

Pentru  $n = 3$  rezultă:

$$[R_3] = \left( 1 - \frac{\kappa_{2,3} \cdot e^{-\kappa_{1,2} \cdot t} - \kappa_{1,2} \cdot e^{-\kappa_{2,3} \cdot t}}{\kappa_{2,3} - \kappa_{1,2}} \right) \cdot [R_1]_0, (n = 3)$$

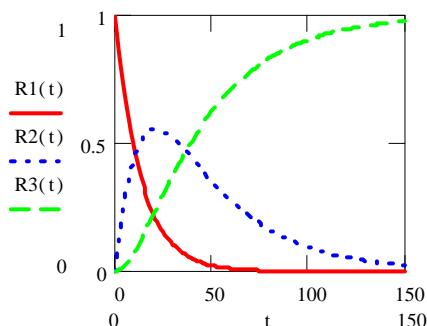
**Exemplu.** Să se reprezinte grafic concentrațiile reactantului, intermediarului de reacție și a produsului în funcție de timp pentru reacția:<sup>78</sup>  $R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3$  în care constantele de viteză de reacție sunt:  $k_1 = k_1(R_1, R_2) = 3/40$ ,  $k_2 = k_2(R_2, R_3) = 2/71$  și concentrația inițială este  $R_0 = [R_1]_0 = 1$  mol/l. Care este concentrația maximă din  $R_2$  care se obține pe parcursul reacției?

Rezolvare. Se folosesc ecuațiile:  $k_1 = 3/40$ ;  $k_2 = 2/71$ ;

$$R_0 = 1; t \in [0, 150]; R_3(t) = R_0 - R_1(t) - R_2(t).$$

$$R_1(t) = R_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}; R_2(t) = R_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t});$$

și graficul obținut este prezentat în figură.



Cinetica reacțiilor consecutive

Punctul de maxim pentru concentrația lui  $R_2$  se obține din derivata I a concentrației:

$$\frac{d[R_2]}{dt} = R_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t} - k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t}) = 0 \Rightarrow k_1/k_2 = e^{(k_1 - k_2) \cdot t} \Rightarrow t_{2, \max} = \frac{\ln(k_1) - \ln(k_2)}{k_1 - k_2}$$

Înlocuind valorile lui  $k_2$  și  $k_1$  se obține  $t_{2, \max} = 20.911$  s; Înlocuind în expresia lui  $R_2$ , această valoare a lui  $t$ ,  $t_{2, \max}$ , se obține  $[R_2]_{\max} = R_{2, 20.911} = 0.555$  mol/l.

Observație: Urmărind desfășurarea reacțiilor și măsurând timpul până la care reactantul  $R_2$  atinge valoarea concentrației maxime și valoarea acesteia, se obține un sistem de două ecuații:

$$\begin{cases} t_{2, \max} = \frac{\ln(k_1) - \ln(k_2)}{k_1 - k_2} \\ R_{2, \max} = R_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t_{2, \max}} - e^{-k_2 \cdot t_{2, \max}}) \end{cases}$$

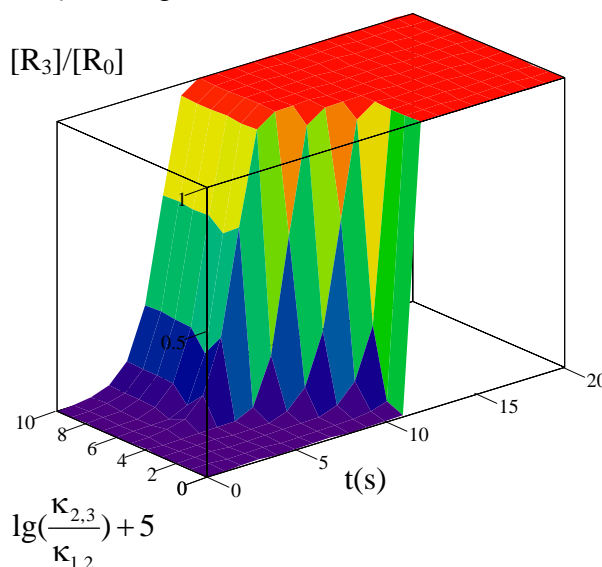
Sistemul este foarte util în determinarea constantelor de viteză  $k_1$  și  $k_2$  din valorile determinate experimental  $t_{2, \max}$  și  $R_{2, \max}$  și valoarea concentrației inițiale  $R_0$ .

### 7.8 Etape determinante de viteză în reacții consecutive

Pornind de la expresia lui  $[R_3]$ , dependența expresiei concentrației  $[R_3]$  în funcție de timp și de raportul  $\kappa_{2,3}/\kappa_{1,2}$  se poate obține. Făcând notația:  $K = \kappa_{2,3}/\kappa_{1,2}$ ,

$$[R_3]/[R_1]_0 = 1 - \frac{\kappa_{2,3} \cdot e^{-\kappa_{1,2} \cdot t} - \kappa_{1,2} \cdot e^{-\kappa_{2,3} \cdot t}}{\kappa_{2,3} - \kappa_{1,2}} = 1 - e^{-\kappa_{1,2} \cdot t} \cdot \left( 1 + \frac{1 - e^{-\kappa_{1,2} \cdot t(K-1)}}{K-1} \right)$$

Reprezentând grafic obținem figura:



*Dependența etapei determinante de viteză de raportul constantelor de viteză  $\kappa_{2,3}/\kappa_{1,2}$  exprimată prin formarea produsului final  $R_3$*

Desenul a fost reprezentat pentru:  $\kappa_{1,2} = 1/2$ ;  $K = (10^{j-5}, j = 0..10)$ ;  $t = (10^{i/2-1} - 1, i = 0..20)$ .

Pentru  $K < 1$ , etapa determinantă de viteză este etapa 1 ( $R_1 \rightarrow R_2$ ), până la  $10^4$  s, cu mare prioritate acumulându-se doar  $R_2$ , după care, în timp foarte scurt, are loc trecerea lui  $R_2$  în  $R_3$ .

Pentru  $K > 1$  etapa determinantă de viteză este etapa 2 ( $R_2 \rightarrow R_3$ ), ea fiind de fapt și cea care dă forma suprafeței pentru  $K > 1$  ( $j > 5$ ). Acest fapt dovedește că într-un proces desfășurat prin reacții consecutive, pentru constante de viteză semnificativ diferite, există totdeauna o *etapă determinantă de viteză*, și aceasta este etapa care decurge cu viteza cea mai mică (constanta de viteză cea mai mică).

### 7.9 Aproximația stării staționare în reacții consecutive

Se numește *stare staționară*, o stare a sistemului în care vitezele de variație ale tuturor intermediarilor sunt neglijabil de mici.

Aceasta se exprimă matematic prin (vezi 10.4):

$$0 = \frac{d[R_j]}{dt} = -\kappa_{j,j+1}[R_j] + \kappa_{j-1,j}[R_{j-1}], j = 2, \dots, n-1 \quad (10.12)$$

sau:

$$\frac{\kappa_{j,j+1}}{\kappa_{j-1,j}} = \frac{[R_{j-1}]}{[R_j]}, j = 2, \dots, n-1 \quad (10.13)$$

Se folosește aproximația stării staționare cel mai eficient pentru situațiile când constantele de viteză ale reacțiilor consecutive sunt într-o ordine crescătoare:

$$\kappa_{j-1,j} \leq \kappa_{j,j+1}, j = 2, \dots, n-1 \quad (10.14)$$

astfel încât să nu se producă acumulări de intermediari.

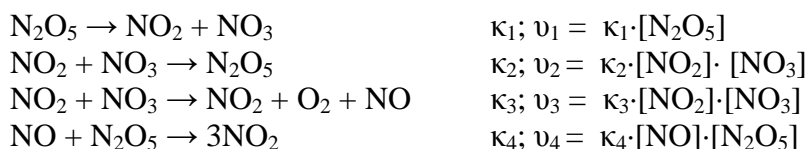
În acest caz se poate scrie că:

$$\frac{d[R_n]}{dt} = \kappa_{n-1,n}[R_{n-1}] = \dots = \kappa_{1,2}[R_1] \quad (10.15)$$

care prin integrare duce la:

$$[R_n] = (1 - e^{-\kappa_{1,2} \cdot t}) \cdot [R_1]_0 \quad (10.16)$$

**Exemplu.** Utilizarea aproximației stărilor staționare. Să se deducă legea de viteză pentru descompunerea  $N_2O_5$  în fază gazoasă:  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$  pe baza următorului mecanism:



Rezolvare: Se parcurg următoarele faze în rezolvarea problemei:

(a) identificarea intermediarilor; aceștia apar în etapele de reacție dar nu apar în reacția globală; ei sunt  $\text{NO}_3$  și  $\text{NO}$ .

(b) se scriu expresiile vitezelor nete de variație a concentrațiilor lor; acestea sunt:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \kappa_3 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] - \kappa_4 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]; \quad (10.17)$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = \kappa_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - \kappa_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] - \kappa_3 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] \quad (10.18)$$

(c) se aplică aproximația stării staționare la acești intermediari:

$$0 = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_3]}{dt} \quad (10.19)$$

și rezultă ecuațiile:

$$\kappa_3 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] = \kappa_4 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (10.20)$$

$$\kappa_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = \kappa_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] + \kappa_3 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] \quad (10.21)$$

(d) se scot expresiile concentrațiilor intermediarilor:

$$[\text{NO}_3] = \frac{\kappa_1}{\kappa_2 + \kappa_3} \cdot \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2]}, \quad [\text{NO}] = \frac{\kappa_3}{\kappa_4} \cdot \frac{\kappa_1}{\kappa_2 + \kappa_3} \quad (10.22)$$

(e) se scrie viteza netă de variație a concentrației lui  $\text{N}_2\text{O}_5$ :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \kappa_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - \kappa_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] + \kappa_4 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (10.23)$$

și se înlocuiesc concentrațiile obținute la aproximația stării staționare:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \kappa_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - \kappa_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \cdot \frac{\kappa_1}{\kappa_2 + \kappa_3} + \kappa_3 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \cdot \frac{\kappa_1}{\kappa_2 + \kappa_3} \quad (10.24)$$

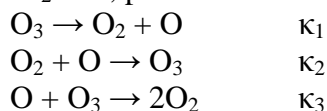
când se obține:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -2 \cdot \frac{\kappa_1 \cdot \kappa_2}{\kappa_2 + \kappa_3} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (10.25)$$

(f) se exprimă viteza de reacție împărțind viteza de variație a concentrației  $\text{N}_2\text{O}_5$  cu numărul de moli din ecuația stoichiometrică (2 moli) și ținând seama de semn:

$$v = \frac{\kappa_1 \cdot \kappa_2}{\kappa_2 + \kappa_3} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (10.26)$$

**Exemplu.** Să se deducă legea de viteză pentru descompunerea ozonului, prin reacția în fază gazoasă:  $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ , pe baza unui mecanism de tipul:



$$R: v = \frac{\kappa_1 \cdot \kappa_3 \cdot [\text{O}_3]^2}{\kappa_2 \cdot [\text{O}_2] + \kappa_3 \cdot [\text{O}_3]}$$

## 8. Noțiuni de electrochimie; echilibre ionice; conductibilitatea electroliților; fenomene la interfața metal/electrolit; potențial de electrod, curbe de polarizare

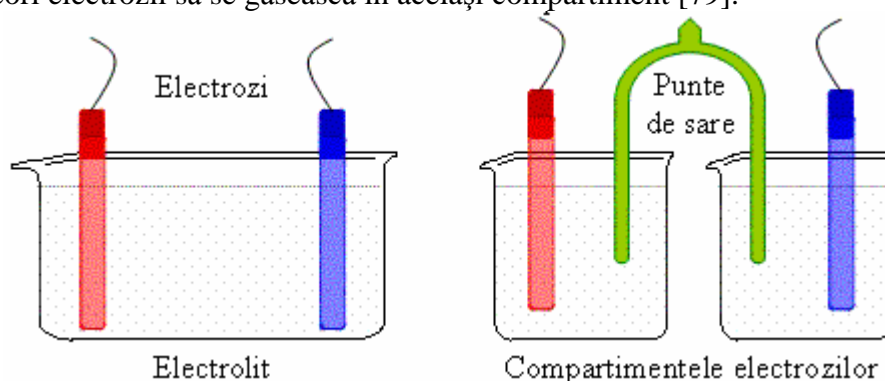
### 8.1 Celule electrochimice

Speciile chimice se pot studia pe baza reacțiilor pe care acestea le au în soluție. O metodă convenabilă în acest sens este efectuarea de măsurători electrochimice.

Aparatul de bază este o *celulă electrochimică* și constă din 2 *electrozi* sau *conductori metalici* în contact cu un *electrolit*, care este un *conductor ionic*. Conductorul ionic poate fi o

soluție, un lichid sau un solid.

Electrodul împreună cu electrolitul său formează *compartimentul de electrod*, ceea ce nu exclude ca uneori electrozii să se găsească în același compartiment [79].



*Celule electrochimice*

Există două tipuri de celule electrochimice: celule (pile) galvanice, în care se produce electricitate ca urmare a reacției chimice spontane ce are loc în interiorul celulei; celule electrolitice, în care au loc reacții chimice prin aplicarea unei surse exterioare de curent și care au electrolit comun.

Din perspectiva analizei chimice sunt de interes în special celulele electrochimice, care vor fi analizate în continuare.

O reacție *redox* este o reacție în care au loc transferuri de electroni de la o specie la alta. *Agentul de reducere (reducătorul)* este *donor* de electroni iar *agentul de oxidare (oxidantul)* este *acceptor* de electroni.

Transferul de electroni poate fi însoțit și de alte procese chimice cum ar fi transferul speciilor chimice, însă fenomenul dominant este transferul de electroni.

Exemple de reacții redox:

- ÷  $2\text{Mg}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{MgO}_{(s)}$ , în care Mg este reducătorul iar  $\text{O}_2$  este oxidantul;
- ÷  $\text{CuO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ , în care  $\text{H}_2$  este reducătorul iar CuO este oxidantul;
- ÷  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ , în care  $\text{Cu}^{2+}$  este oxidantul iar Zn este reducătorul;

Orice proces redox poate fi exprimat prin două *semireacții* care conceptual sunt reacții ce indică pierdere sau câștig de electroni.

De exemplu reacția  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  cu Zn poate fi exprimată prin semireacții sau prin procesul global, suma celor două semireacții:

- ÷ reducerea  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$
- ÷ oxidarea Zn:  $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
- ÷ procesul global (suma):  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$

În electrochimie, se obișnuiește să se scrie toate semireacțiile ca reduceri, și reacția globală va fi diferența celor două semireacții de reducere:

- ÷ reducerea  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$
- ÷ reducerea  $\text{Zn}^{2+}$ :  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$
- ÷ global (diferența):  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$

Substanțele reduse și oxidate dintr-o semireacție formează un *cuplu redox* și se notează *ox/red*. Cuplurile redox din semireacțiile expuse anterior sunt  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  și respectiv  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .

În general, schema de exprimare este:



Se definește câțul arbitrar de semireacție pentru (8.1) prin relația:

$$Q_{\text{ox/red}} = \frac{a(\text{red})}{a(\text{ox})},$$

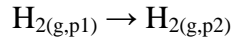
în care  $a(\text{ox})$  și  $a(\text{red})$  sunt *activitățile chimice* ale speciilor ox și red. Activitățile chimice  $a(\cdot)$  se corelează cu concentrațiile speciilor  $c(\cdot)$  prin intermediul unui coeficient de proporționalitate adimensional  $\gamma$  numit *coeficient de activitate*:



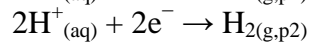
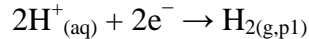
$$a(\cdot) = \gamma(\cdot) \cdot c(\cdot)$$

Coeficientul de activitate înglobează contribuția efectelor de temperatură, interacțiune între moleculele de solut, între moleculele de solvat și între cele de solut cu cele de solvat, efecte care fac ca legile care guvernează desfășurarea proceselor chimice și electrochimice să fie corectate prin înlocuirea concentrației cu activitatea [80].

Reacția globală nu trebuie să fie neapărat o reacție redox pentru a fi exprimată prin semireacții. Un exemplu este dilatarea unui gaz:

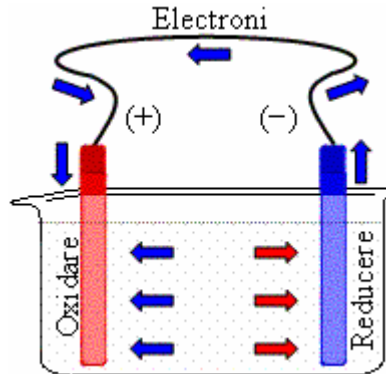


care poate fi exprimată ca diferența a două reduceri:



unde cuplurile redox sunt în acest caz identice:  $\text{H}^+/\text{H}_2$ .

Într-o celulă electrochimică procesele de oxidare și de reducere sunt *separate în spațiu*: o reacție are loc în vecinătatea unui electrod iar cealaltă are loc în vecinătatea celuilalt electrod. Electrocul la care are loc oxidarea se numește *anod* și este încărcat pozitiv (+) iar cel la care are loc reducerea se numește *catod* și este încărcat negativ (-):



*Circulația purtătorilor de sarcină într-o celulă electrochimică și în circuitul exterior*

Într-o celulă galvanică anodul are potențial mai mare decât catodul: specia care suferă reducerea  $\text{ox}_2$  atrage electronii din anod, astfel rămânând o sarcină pozitivă pe anod (+). La catod, specia care suferă oxidarea  $\text{red}_1$  va transfera electroni către catod, rămânând o sarcină negativă pe catod (-).

## 8.2 Tipuri de electrozi

Un *electrod metal / ion de metal* constă dintr-un metal în contact cu o soluție apoasă a uneia din sărurile sale. Acest tip de electrod se notează:

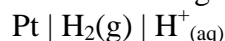


unde M este metalul și bara verticală desemnează o interfață între două faze.

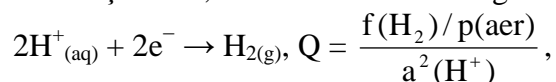
Un exemplu este  $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ . Descrierea electrodului este în ordinea red | ox, opusă ordinii în care se scrie un cuplu electrochimic.

Într-un *electrod de gaz*, un gaz este în echilibru cu soluția ionilor săi, în prezența unui metal inert. Metalul inert este adesea Pt și acționează ca o sursă de electroni, dar nu participă la reacție decât prin acțiune *catalitică*.

Un exemplu de electrod de gaz este electrodul de hidrogen, în care se barbotează hidrogen într-o soluție conținând ioni de hidrogen când cuplul redox este  $\text{H}^+ | \text{H}_2$ . Acest electrod se notează:



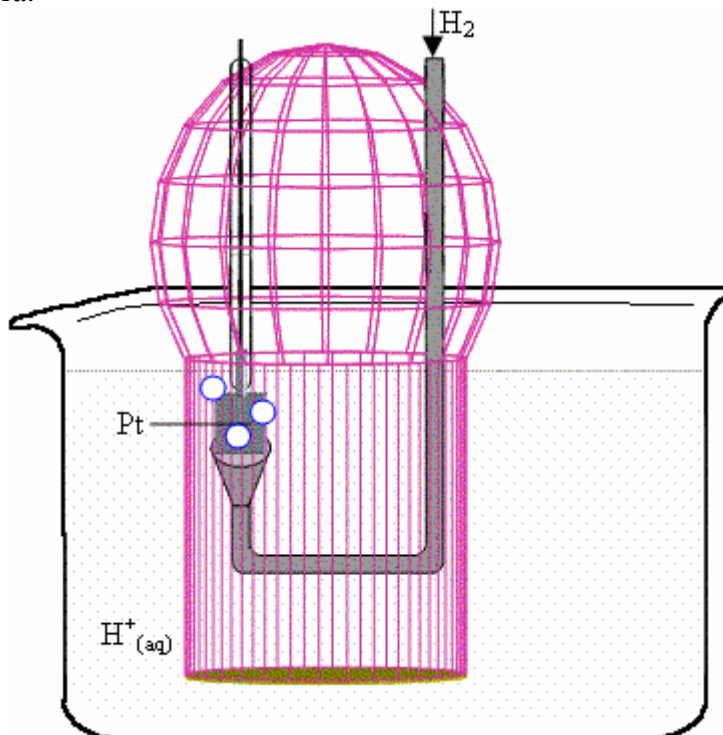
Când funcționează ca și catod, la electrodul de hidrogen are loc:



unde f fugacitatea gazului real care la fel ca și în cazul activității a înlocuiește de această dată presiunea p și este corelată cu aceasta prin:

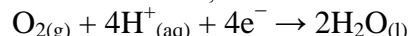
$$f = \phi \cdot p,$$

unde  $\phi$  este *coeficientul de fugacitate*, mărime adimensională care depinde de natura gazului, presiune și temperatură.



Schema de principiu pentru un electrod de gaz

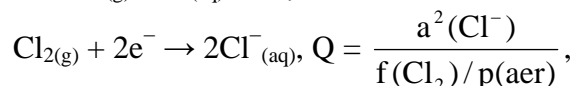
**Exemplu.** Să se scrie câțul și semireacția pentru reducerea oxigenului în apă în soluție acidă diluată. Rezolvare. În soluție acidă  $O_2$  va reacționa cu excesul de ioni  $H^+$  conform:



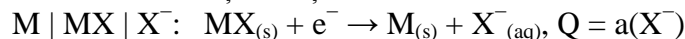
iar în câțul de reacție se ține seama că activitatea apei este 1 (soluție diluată, apă aproape pură) și se aproximează comportarea oxigenului cu comportarea unui gaz ideal,  $\phi(O_2) = 1$ , pentru:

$$Q = \frac{a^2(H_2O)}{a^4(H^+) \cdot \frac{f(O_2)}{p}} = \frac{p}{a^4(H^+) \cdot p(O_2)}$$

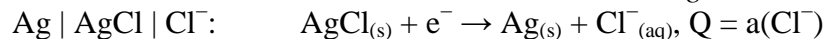
În mod analog, pentru  $Pt | Cl_{2(g)} | Cl^-_{(aq)}$  reacția de electrod este:



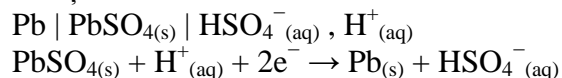
Un *electrod metal / sare insolubilă* constă dintr-un metal acoperit cu un strat poros de sare insolubilă  $MX$ , strat imersat într-o soluție conținând ioni  $X^-$ :



Un exemplu de electrod metal / sare insolubilă este *electrodul de argint / clorură de argint*:

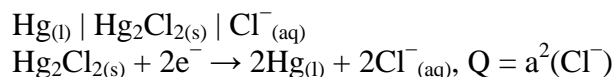


Pentru electrodul plumb / sulfat de plumb al bateriei acid / plumb schema de echilibru, semireacția și câțul de reacție sunt date de:



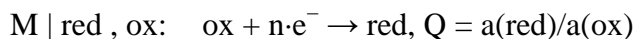
$$Q = \frac{a(HSO_4^-)}{a(H^+)}$$

Pentru electrodul de calomel schema de echilibru, semireacția și câțul de reacție sunt date de:

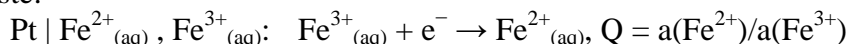


Un *electrod redox* este un electrod în care o specie stabilește echilibru între două stări de

oxidare. De obicei în construcția acestui electrod intră și un conductor metallic inert care intră în schema celulei:

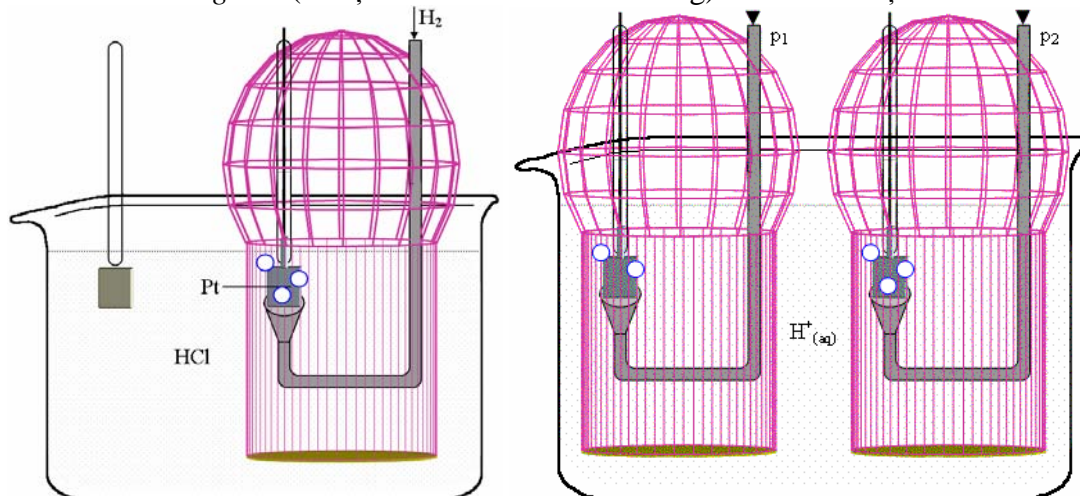


Un exemplu este:



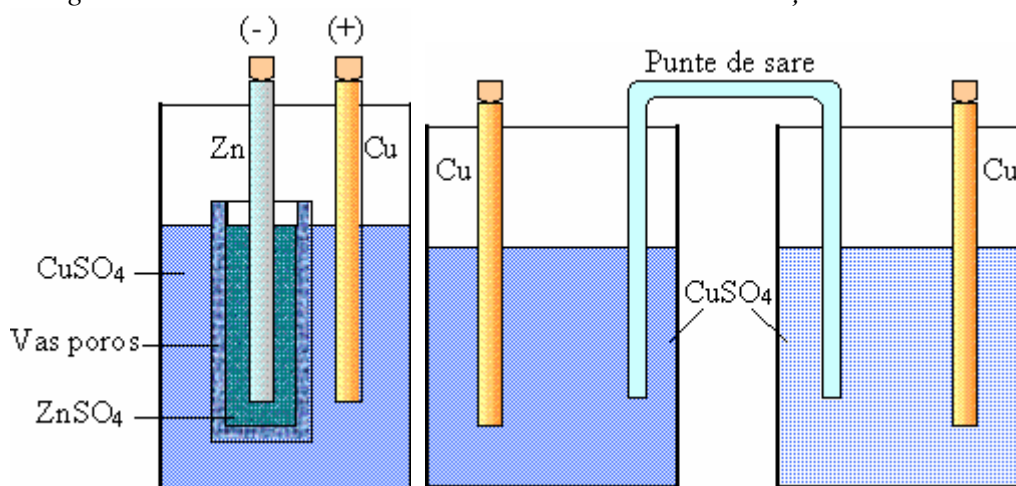
### 8.3 Celule galvanice

Cea mai simplă celulă galvanică are un singur electrolit comun pentru ambii electrozi și poate fi creată prin imersarea unui electrod de hidrogen și a unui electrod de argint / clorură de argint într-o soluție de acid clorhidric. Cel mai frecvent se folosesc celule galvanice în care electrozii se imersează în electroliti diferiți. Un exemplu în acest sens este pila Daniel în care se stabilesc cuplurile  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  și  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Într-o *pilă de concentrație de electrolit* compartimentele electrozilor sunt identice dar conțin electrolitul la concentrații diferite. Într-o *pilă de concentrație de electrod* electrozii au concentrații diferite, fie că sunt electrozi de gaz ce funcționează la presiuni diferite fie că sunt *amalgame* (soluții în care solventul este Hg) de concentrații diferite.



Celulă galvanică cu electrolit comun

Pilă de concentrație de electrod



O variantă a pilei Daniel

Pilă de concentrație de electrolit

În cazul în care în pila galvanică sunt doi sau mai mulți electroliti în contact între aceștia se stabilește un *potențial de joncțiune* suplimentar și se notează în pila galvanică prin  $\cdot$ . Dacă contactul se face printr-o punte de sare se presupune că s-a eliminat potențialul de joncțiune și se notează acest fapt în pila galvanică prin  $\parallel$ . Cu aceste notații avem celulele de mai sus:

$\text{Pt}   \text{H}_{2(\text{g})}   \text{HCl}_{(\text{aq})}   \text{AgCl}_{(\text{s})}   \text{Ag}$	$\text{Pt}   \text{H}_{2(\text{g,p1})}   \text{H}^+_{(\text{aq})}   \text{H}_{2(\text{g,p2})}   \text{Pt}$
$\text{Zn}_{(\text{s})}   \text{ZnSO}_{4(\text{aq})} \cdot \text{CuSO}_{4(\text{aq})}   \text{Cu}_{(\text{s})}$	$\text{Cu}_{(\text{s})}   \text{CuSO}_{4(\text{aq})} \parallel \text{CuSO}_{4(\text{aq})}   \text{Cu}_{(\text{s})}$

Expresia analitică a potențialului unei celule se obține din energia *Gibbs de reacție* [81].

Potențialul unei celule E se corelează cu energia Gibbs de reacție  $\Delta_r G$  prin intermediul *constantei lui Faraday*,  $F$ :  $-n \cdot F \cdot E = \Delta_r G$ , unde n numărul de electroni schimbați în reacție și

constanta lui Faraday este sarcina electrică aflată într-un mol de electroni:

$$F = |e^-| \cdot N_A = 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Uzual se face notația:  $E^0 = -\Delta_r G^0 / n \cdot F$ , unde  $\Delta_r G^0$  este energia Gibbs în condiții standard și  $E^0$  potențialul standard.

Dependența de temperatura T a potențialului se obține din relația de dependență a energiei Gibbs de reacție de temperatură:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \cdot \ln(Q), \quad Q = \prod_i a_i^{n_i},$$

unde  $n_i$  sunt contribuțiile molare ale speciilor la reacție,  $a_i$  activitățile acestora, R constanta gazelor. Înlocuind se obține:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln(Q),$$

unde Q are aceeași semnificație a cântului de reacție.

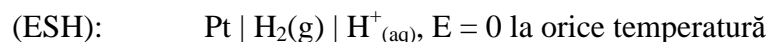
## 9. Electrozi și surse electrochimice de curent; aplicații

### 9.1 Potențiale standard

Este posibilă exprimarea potențialelor la o temperatură T în funcție de potențialul în condiții standard ( $T_s = 298 \text{ K}$  și  $p_s = 10^5 \text{ Pa}$ ).

Întrucât măsurarea de potențial presupune 2 electrozi, a fost necesară alegerea unei referințe față de care să se raporteze potențialele tuturor cuplurilor electrochimice.

Convențional, electrodul de hidrogen (ESH) s-a ales referință (standard), la orice temperatură:

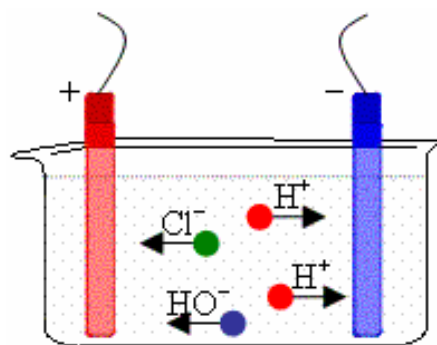


Potențialul oricărui cuplu electrochimic se exprimă relativ la cuplul electrodului de hidrogen. Uzual, tabelele de potențiale electrochimice conțin potențialele standard (exprimate în condiții standard). Una din aplicațiile potențialului standard este și electroliza.

#### Potențiale standard la 298 K

$E^0(\text{V})$	Reacția	$E^0(\text{V})$	Reacția
+2.87	$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+0.15	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$
+2.00	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.07	$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq})$
+1.68	$\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	0.000	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$
+1.61	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	-0.13	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$
+1.51	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0.15	$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq})$
+1.50	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	-0.76	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$
+1.41	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+(\text{aq})$	-1.66	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$
+1.36	$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	-1.80	$\text{U}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U}(\text{s})$
+1.23	$\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2.07	$\text{AlF}_6^{3-}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s}) + 6\text{F}^-(\text{aq})$
+1.20	$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s})$	-2.25	$\text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^-(\text{aq})$
+1.09	$\text{Br}_{2(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	-2.33	$\text{Ce}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}(\text{s})$
+0.99	$\text{Pd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}(\text{s})$	-2.37	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$
+0.80	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	-2.71	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$
+0.77	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	-2.87	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$
+0.52	$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	-2.90	$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}(\text{s})$
+0.34	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	-2.91	$\text{Cs}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}(\text{s})$
+0.22	$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	-2.93	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$
		-3.03	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$

Tabelul conține câteva valori ale potențialelor standard. Acestea pot fi folosite pentru a calcula potențialul oricărei celule electrochimice, operând cu valorile tabelate prin diferență.



Electroliza soluției apoase de HCl

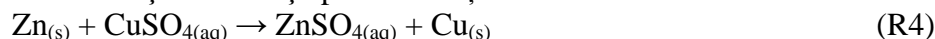
## 9.2 Serii electrochimice

Una din consecințele datelor prezentate în tabelul de mai sus este posibilitatea ordonării elementelor în funcție de potențialul lor de reducere standard. Dacă aplicăm o astfel de ordonare pentru metale, de la starea de oxidare uzuală a acestora la starea neutră electric se obține seria activității electrochimice a metalelor. O astfel de serie este redată în figură.

Au	Pt	Ag	Hg	Cu	(H)	Pb	Sn	Ni	Fe	Zn	Cr	Al	Mg	Na	Ca	K
----	----	----	----	----	-----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---

Seria activității electrochimice pentru câteva metale uzuale

De exemplu,  $E^0(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.76\text{V} < +0.34 = E^0(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu})$  deci Zn are o tendință termodinamică de a reduce  $\text{Cu}^{2+}$  și este de așteptat ca reacția:



să aibă loc.

Măsura cantitativă a desfășurării reacției este dată de constanta de echilibru K. Când reacția a atins echilibrul,  $K = Q$  și considerând pila galvanică care funcționează pe baza reacției, aceasta la echilibru are diferența de potențial  $E = 0$  între electrozi.

Înlocuind:  $K = Q$ ,  $E = 0$  se obține:

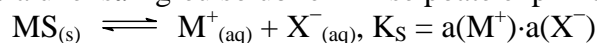
$$\ln(K) = \frac{n \cdot F \cdot E^0}{R \cdot T}$$

Relația permite să se calculeze constantele de echilibru din potențialele standard.

De exemplu pentru (R4) potențialul standard se obține (pe baza tabelului 8.1) ca fiind  $E = E^0(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = 1.1 \text{ V}$ , de unde  $\ln(K) = 85.6$ ,  $K = 1.5 \cdot 10^{37} \gg 1$  și reacția are loc practic complet.

## 9.3 Exprimarea solubilității din date electrochimice

Solubilitatea S a unei sări greu solubile MX se poate exprima prin:



unde constanta  $K_S$  se numește *constantă de solubilitate*.

Trebuie să exprimăm  $K_S$  printr-o mărime adimensională, fie aceasta  $K_S$  care apoi să o corelăm cu activitățile relative ale ionilor în soluție. Putem face aceasta raportând activitatea fiecărui ion la activitatea sării solide (care este 1):

$$K_S = \frac{a(\text{M}^+) \cdot a(\text{X}^-)}{a(\text{MS}) \cdot a(\text{MS})}$$

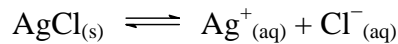
Dacă în soluție ionii  $\text{M}^+$  și  $\text{X}^-$  sunt generați numai de echilibrul (8.32) și dacă echilibrul este puternic deplasat spre stânga astfel încât  $\gamma(\text{M}^+) \approx 1 \approx \gamma(\text{X}^-)$  atunci se pot exprima activitățile în funcție de concentrația S a ionilor și activitatea sării în funcție de concentrația m a sării insolubile:  $a(\text{M}^+) = a(\text{X}^-) = S$ ,  $a(\text{MS}) = m = 1$  și relația devine:  $K_S = S^2/m^2$ , de unde se obține solubilitatea S:

$$S = m \cdot \sqrt{e^{\frac{n \cdot F \cdot E^0}{R \cdot T}}} = m \cdot e^{\frac{n \cdot F \cdot E^0}{2 \cdot R \cdot T}}$$

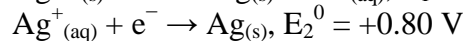
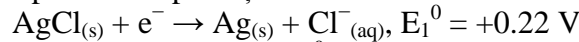
Prezența lui  $m = 1$  arată modul de exprimare al unităților de măsură pentru solubilitatea S, care depinde de alegerea unităților pentru mărimea m.

Astfel, dacă m este o concentrație molară, atunci și S este tot o concentrație molară.

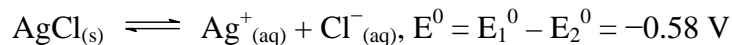
Dacă se alege echilibrul:



atunci acesta poate fi exprimat din potențialele următoarelor două semireacții:



și rezultă:



Înlocuind rezultă  $\ln(K_S) = -23$  deci  $K_S = 1.8 \cdot 10^{-10}$  și  $S = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ .

#### 9.4 Exprimarea pH-ului din potențialul electrochimic

Electrodul de hidrogen ne permite să corelăm pH-ul cu potențialul electrochimic. Astfel, cu ajutorul unei referințe convenabile rezultă:

$$\frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a^2(\text{H}^+)}{f(\text{H}_2) \cdot p(\text{aer})} = E(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) + E(\text{ref}) - E^0(\text{ref})$$

Dacă se ține seama că  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$  și se aproximează  $p(\text{aer}) = 1 = f(\text{H}_2)$  atunci se obține:

$$\frac{RT}{F} \cdot \ln(a(\text{H}^+)) = E(\text{H}^+/\text{H}_2) + E(\text{ref}) - E^0(\text{ref})$$

de unde, ținând seama că  $\ln(a) = \ln(10) \cdot \lg(a)$  se obține:

$$\text{pH} = -\lg(a(\text{H}^+)) = - \frac{E(\text{H}^+/\text{H}_2) + E(\text{ref}) - E^0(\text{ref})}{\ln(10)} \cdot \frac{F}{RT}$$

În plus, dacă temperatura este temperatura standard și ionul de clor nu este prezent în amestecul al cărui pH îl determinăm,  $E(\text{ref}) = E^0(\text{ref})$  și  $RT/F = 25.62 \text{ mV}$  astfel încât  $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -\text{pH} \cdot 59.16 \text{ mV}$ .

### 10. Coroziunea chimică și electrochimică

Prin coroziiune se înțelege o serie de procese, de schimbări chimice și electrochimice prin care metalele trec dintr-o formă elementară într-o formă combinată. Această trecere este posibilă deoarece în natură, în mod obișnuit, elementele se găsesc sub formă combinată ca: oxizi, carbonați, hidroxizi, a căror energie liberă este mai mică decât a elementului pur, ceea ce determină tendința naturală de a trece la forme cu energie liberă mai redusă.

Prin coroziiune se produce distrugerea materialelor datorită reacțiilor chimice sau electrochimice cu mediul înconjurător. Atacul chimic direct este posibil la toate materiile prime folosite în industrie, în timp ce atacul electrochimic nu apare decât la metale, deoarece numai ele posedă electroni liberi.

După mecanismul de desfășurare coroziiunea poate fi:

- ÷ chimică care se referă la procesele de distrugere care se produc în gaze uscate, precum și în lichide fără conductibilitate electrică și în majoritatea substanțelor organice;
- ÷ coroziiunea electrochimică se referă la procesele de degradare în soluții de electroliți, în prezența umidității, fiind însoțite de trecerea curentului electric.

Atât coroziiunea chimică cât și cea electrochimică, fiind procese ce se desfășoară la interfața metal-gaz, fac parte din categoria reacțiilor eterogene și se supun legilor generale ale cineticii acestor reacții.

După aspectul distrugerii, coroziiunea se clasifică în:

- ÷ coroziiune continuă, când întreaga suprafață metalică a fost cuprinsă de acțiunea mediului agresiv;
- ÷ coroziiune locală când se produce numai pe anumite porțiuni ale suprafeței metalului sau aliajului.

Majoritatea metalelor se găsesc în natură sub formă de combinații dintre care de cele mai multe ori sub formă de oxizi. Acest fapt arată că starea metalică este instabilă din punct de vedere termodinamic, în prezența agenților chimici și electrochimici, metalele având tendința de a se coroda, refăcând condițiile din care au provenit. În seria tensiunilor chimice, aceste metale sunt situate înaintea hidrogenului și au potențiale normale normale de electrod negativ.

În tehnologie tocmai aceste metale sunt folosite cu precădere, din care cauză pierderile de metale sunt dintre cele mai mari. Un număr restrâns de metale, metale nobile, se găsesc în natură și în stare liberă. Ele se situează după hidrogen în seria tensiunilor electrochimice și suferă mai greu procesul de degradare prin coroziune.

Coroziunea chimică apare cu precădere când metalele sau aliajele sunt atacate chimic de oxigen, clor, bioxid de sulf, bioxid de carbon, hidrogen sulfurat, acid clorhidric, etc. Acest tip de coroziune e prezentă mai cu seamă în unele instalații din industria chimică, fiind favorizată de temperatură.

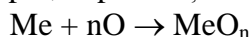
Coroziunea chimică se produce și în prezența lichidelor slab conducătoare de electricitate (alcooli; benzine; benzoli etc.) provocând modificări ale metalului manifestate prin:

- ÷ dizolvare;
- ÷ spălare;
- ÷ dezagregare de către cristalele sărurilor care se formează.

Intensitatea procesului de coroziune chimică este condiționată de:

- ÷ natura materialului;
- ÷ natura materialului corosiv;
- ÷ concentrația, temperatura și presiunea mediului coroziv;
- ÷ durata de contact.

Dintre factorii externi, acțiunea cea mai dăunătoare o are oxigenul. Suprafața curată a multor metale (Me) expusă la aer se oxidează rapid, după reacția de oxidare:



care are loc cu scăderea energiei libere. Procesul are loc în mai multe faze:

- ÷ Molecula de oxigen este absorbită și concomitent scindată în atomi;
- ÷ Are loc unirea atomilor de oxigen cu atomii de metal și formarea primului strat monomolecular de oxid;
- ÷ Dacă pelicula de oxid formată prezintă proprietăți protectoare, viteza inițială ridicată scade rapid în timp iar dacă există urme de hidrogen sulfurat în atmosferă la temperatura camerei acestea catalizează coroziunea.

Capacitatea de protecție a peliculelor de oxid metalic formate în primul strat monomolecular depinde de permeabilitatea lor pentru substanțele cu care intră în contact.

Porozitatea peliculelor de oxid metalic depinde de raportul dintre volumul oxidului și al metalului din care s-a format, după de relația:  $k = V_{\text{oxid}}/V_{\text{metal}}$ , unde k este coeficientul de volum al oxidului, și în funcție de valoarea lui k:

- ÷  $k < 1$  - pelicula formată este poroasă și neprotectoare;
- ÷  $1 < k < 1.5$  - pelicula formată este compactă, cu bune proprietăți protectoare;
- ÷  $k > 1.5$  - pelicula formată este compactă însă cu puternice tensiuni interne, ceea ce provoacă exfolierea peliculei de oxizi la anumite grosimi, permițând în continuare degradarea metalului, viteza de creștere a peliculei fiind neregulată.

Coroziunea chimică la temperaturi ridicate se produce cu viteze mari. Astfel la prelucrarea la cald a oțelului, prin laminare, la temperaturi între 1200...1600K, grosimea peliculei de oxid este de ordinul milimetrilor, ceea ce determină pierderi considerabile de metal la fiecare nou proces de laminare. Explicația este că încă de la 850K se formează pe suprafața oțelului un complex de oxizi cuprinzând FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în straturi de grosimi diferite. Aceste straturi sunt poroase și permit oxidarea în continuare a metalului.

Peliculele de coroziune din primul strat monomolecular exercită o influență importantă asupra procesului de coroziune în adâncimea metalului, a cineticii acestuia.

Viteza de coroziune în gaze se micșorează prin crearea unei atmosfere inerte și mai ales prin alierea metalului cu diferite alte elemente.

Coroziunea chimică a unui aliaj, în oxigen sau aer uscat depinde de afinitatea chimică a componentilor săi față de oxigen și de comportarea reciprocă a oxizilor susceptibili de a se forma. De exemplu considerând aliajul Fe-Cu, fierul are pentru oxigen o afinitate mult mai mare decât



cuprul. Spre deosebire însă de fierul pur, oxidarea se produce în adâncime, provocând formarea unui strat mixt de metal și oxid. Fierul oxidându-se preferențial, metalul ce rămâne în stratul mixt se îmbogățește în cupru și devine din acest motiv din ce în ce mai rezistent la coroziune. Pentru aliajul Ni-Cr, elementul de adiție este cromul, mult mai oxidabil în raport cu metalul de bază, nichelul. În urma coroziunii stratul superficial al aliajului va sărăci în crom, dar va fi protejat ulterior de oxidul de crom, continuu și impermeabil.

Metalele în contact cu soluțiile bune conducătoare de electricitate (electroliti) se corodează electrochimic. Soluția și metalul sunt străbătute de un curent electric generat de procesele electrochimice care se desfășoară la frontiera celor două faze.

Exemple tipice de coroziune electrochimică se întâlnesc în cazul coroziunii atmosferice (cum este ruginirea fierului).

## 11. Protecția anticorozivă

Protecția împotriva coroziunii însumează modalitățile prin care materialele se protejează de acțiunea a mediilor corozive, acestea clasificându-se în:

- ÷ măsuri de prevenire a coroziunii;
- ÷ utilizarea materialelor rezistente la coroziune;
- ÷ acțiuni asupra mediului coroziv;
- ÷ tratamente și depuneri la suprafața materialelor.

În ceea ce privește măsurile de prevenire a coroziunii, în această categorie intră evitarea:

- ÷ punerii în contact a metalelor cu electronegativități semnificativ diferite, de exemplu aluminiu alături de aliajele cuprului sau oțelurilor aliate, bronz în contact cu oțelul etc., diferența de electronegativitate fiind un factor favorizant al procesului de coroziune;
- ÷ punerii în contact a metalelor ecruisate cu metalele recoapte sau turnate, deoarece duce la apariția unei diferențe de potențial electrochimic, factor favorizant al procesului de coroziune;
- ÷ prelucrarea fină a suprafețelor, prezența adânciturilor, zgârieturilor favorizând și accelerând coroziunea.

Aluminiul, chiar dacă este foarte activ chimic, nu prezintă urme de coroziune în condiții normale. Motivul este că aluminiul se oxidează repede, și un strat subțire, continuu și transparent de oxid se formează pe metal, protejându-l de la propagarea în adâncime a oxidării. În aceeași categorie de metale intră și plumbul și zincul. Metalele nobile, sunt foarte puțin active chimic; nu suferă de coroziune în condiții normale.

Acțiuni asupra mediului coroziv sunt:

- ÷ modificarea pH-ului mediului de coroziune (ca neutralizarea apelor reziduale cu substanțe chimice);
- ÷ îndepărtarea gazelor ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) care măresc viteza de coroziune a mediilor corosive, mai ales a apei;
- ÷ utilizarea inhibitorilor sau a pasivatorilor, ce sunt substanțe organice sau anorganice, care introduse în cantități minime în mediul corosiv, micșorează sau anulează complet viteza de coroziune a acestuia;
- ÷ protecția catodică constă în aplicarea unor metode galvanice de protecție a metalelor, folosind anodi metalici auxiliari, care se corodează în locul metalului protejat.

Dintre tratamentele și depunerile la suprafața materialelor având ca scop creșterea rezistenței la coroziune cele mai frecvente sunt:

- ÷ Camașuirea (proces metalurgic de legare a straturilor ale acelorlasi sau diferite metale); combinația rezultată, de multe ori realizată la prețuri mici, poate avea proprietăți de duritate, conductivitate și rezistență împotriva coroziunii ce depășesc metalele din care este compusă;
- ÷ Electrometalizarea (proces electrochimic de depozitare a unui strat subțire de metal pe un alt element, de obicei de origine metalică); obiectele sunt electrometalizate cu metale rezistente la coroziune: cadmiu, crom, cupru, aur, nichel, argint și cositor;
- ÷ Smălțuirea în industrie este folosită în mod obișnuit pentru protecția suprafețelor împotriva



coroziunii sau frecării; se folosesc materii prime ca borax, silicon, fluorina și feldspat care sunt amestecate într-o proporție bine definită, topite la caldura, trecută prin apă, transformându-se în pulbere. În procesul de smălțuire uscat pulberea rezultată este amestecată cu apă, clei și pigmenți și este aplicată pe suprafață prin pulverizare, smaltul fiind fuzionat cu metalul într-un furnal;

- ÷ Galvanizarea (procesul de acoperire a unui metal cu un strat subțire de zinc) pentru a-l proteja de acțiunea coroziunii; cea mai întrebuițată metodă de galvanizare este înmuierea la cald. Metalul este cufundat în acid pentru curățare de praf, mizerii sau grasimi, spălat și înmuiat în zinc topit.

## 12. Compuși macromoleculari cu utilizări în inginerie; compozite; adezivi etc.

### 12.1 Ceramici: scurt istoric

Fabricarea ceramicilor are rădăcini foarte adânci și putem merge înapoi în timp pentru a afla că fabricarea oalelor de lut era făcută atunci ca și până acum 300 de ani.<sup>82</sup> Oricum, proprietățile care se cer pentru diferite obiecte utilizate în industria electronică, industria energiei nucleare și în industria aerospațială au impus dezvoltarea masivă a tehnologiilor de fabricație de materiale cu proprietăți speciale, ca duritate și rezistență mecanică ridicate la temperaturi de lucru mari.<sup>83</sup>

Începând cu anul 1950, ceea ce părea a fi doar apanajul vaselor de bucătărie a devenit o întreagă industrie de materiale cu proprietăți speciale. Astfel, din ceramica clasică și din prelucrarea metalelor s-a desprins o știință cu totul aparte, ceramica fină, clasificate în tabel.

#### Clase și tipuri de ceramice și aplicațiile lor

Clasa și tipul	Produce ceramice
<i>Pământoase:</i>	
Naturale	faianță, produse artizanale, țigle
Fine	faianță produse artizanale, vase de bucătărie, țigle
Talc	produse artizanale, țigle, vase de turnare
Semivitroase <sup>1</sup>	faianță, produse artizanale
<i>Pietroase:</i>	
Naturale	tuburi de scurgere, vase de bucătărie, produse artizanale, țigle
Fine	vase de gătit, produse artizanale, faianță
Vitroase <sup>1</sup> tehnice	vase pentru industria chimică
Jasper	produse artizanale
Bazalt	produse artizanale
<i>China:</i>	
Hotel	faianță grea
Household	faianță
Bone	faianță, produse artizanale
Frit	faianță, produse artizanale
Foarte dură	faianță
Dilatare mică	vase de turnare, teracote
<i>Porțelanuri:</i>	
Tari	faianță, produse artizanale
Vitroase <sup>1</sup> tehnice	vase pentru industria chimică, bile de măcinare pentru făină, căptușeli
Izolatori electrici triaxiali	izolatori de joasă frecvență
Înaltă rezistență electrică	izolatori de joasă frecvență
Alumina	miezuri pentru comutatoare la curenți mari, locașuri pentru valve, instrumente de tăiere, substraturi, pietre abrazive
Steatită	izolatori de înaltă frecvență, dielectrici cu pierderi foarte mici
Ferite	dielectrici cu constante magnetice mari
Feromagneți	Magneți permanenți, tole de transformator, unități de memorie, antene
Vitroase pe bază de Pb	vase de baie
Dentare	danturi
Dăltuibile	Sculpturi
Refractare	Tuburi pirotehnice, piese pentru utilaje de combustie, părți de furnal, părți pentru centrale nucleare, industria aerospațială

<sup>1</sup> a vitrifica = a modifica structura unei substanțe prin încălzire, la temperatură înaltă, astfel încât devine compactă și cu luciu sticlos

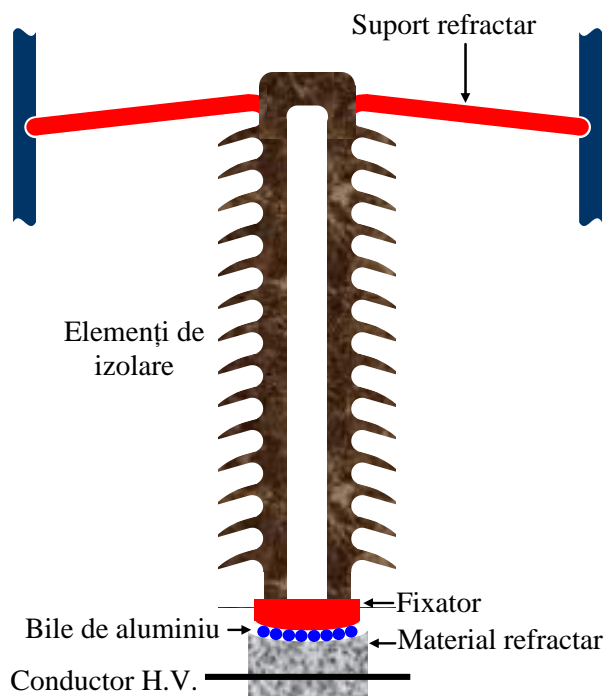
## 12.2 Porțelanuri pentru înaltă tensiune

Această industrie a fost practic inexistentă înainte de începutul secolului 20. Odată cu creșterea industriei transportatoare de electricitate la distanțe și tensiuni mari, necesarul pentru izolatori de înaltă tensiune a crescut. Izolatorii de înaltă tensiune trebuie să aibă foarte bune proprietăți electrice izolatoare tot așa cum trebuie să aibă proprietăți mecanice de rezistență bune.<sup>84,85</sup> Tabelul următor clasifică aceste porțelanuri după compoziție și destinație:

**Compoziția porțelanurilor pentru înaltă tensiune**

Material	Porțelanuri pentru corpuri din plastic	Porțelanuri pentru matrițe	Alumine pentru înaltă frecvență	Alumine pentru joasă frecvență
Caolin	15	25	15	20
Pastă de încheiere	30	20	20	25
Feldspat	35	35	25	35
Cuarț, <sup>2, 86</sup>	20	20	-	-
Alumină	-	-	40	20

Se fabrică și porțelanuri pentru joasă tensiune. Compoziția acestora nu diferă cu mult de cea a celor pentru înaltă tensiune (v. figura). Ele au ca domenii de utilizare întrerupătoare, socluri de lămpi, blocuri fuzibile și toarte.<sup>87</sup>



*Construcția unui izolator de dimensiuni mari*

Fie că este vorba de porțelanurile pentru înalte tensiuni sau cele pentru tensiuni joase, pe suprafața acestora se aplică o peliculă sticloasă pentru protejarea acestora împotriva infiltrațiilor de apă. În compoziția acestor pelicule protectoare se găsesc oxizi de K, Ca Al și Si în mod uzual în următoarele rapoarte de compoziție:  $K_2O:CaO:Al_2O_3:SiO_2 = 3:7:5:50$ . Uneori oxidul de calciu, CaO este înlocuit cu oxid de magneziu MgO sau de bariu BaO și acestor porțelanuri li se pot adăuga ZnO sau compuși cu zirconiu pentru opacizare. Unii producători adaugă și o mică cantitate de frită de borax. Se pot aplica și pelicule semiconductoare pentru protejarea de interferențele radio.<sup>88</sup>

## 12.3 Ceramici cu proprietăți electrice speciale

Frecvențele mari introduse în comunicații au făcut ca vechile ceramici triaxiale să devină inadecvate. Proprietăți cu totul noi feroelectrice și feromagnetice au fost necesare. Cu ajutorul ceramicilor s-au realizat materiale cu proprietăți remarcabile. Următoarele proprietăți sunt importante în evaluarea ceramicilor electrice:

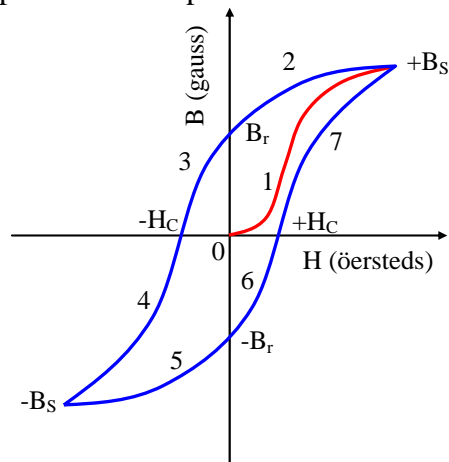
÷ Tensiunea de străpungere electrică exprimată în volți pe milimetru de grosime este un important

<sup>2</sup> Mulți producători înlocuiesc cuarțul cu alumină pentru a câștiga de la 50% la 100% creștere în rezistența mecanică.

factor în condiții de tensiuni mari; în cazul ceramicilor căderea este ireversibilă, ceea ce înseamnă că stricăciunea nu se repară de la sine; valorile acestor tensiuni variază de la 100 la 200 V/mm;

- ÷ Altă proprietate de interes este rezistivitatea volumică ( $\rho$ ) la diverse temperaturi, exprimată în  $\Omega\cdot\text{cm}$ ; cele mai multe ceramici au valori de  $10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$  la temperatura camerei; această valoare scade cu creșterea temperaturii; la  $900^\circ\text{C}$  valoarea scade între  $10^3$  și  $10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ . Câteva ceramice ca  $\text{ZrO}_2$  devin bune conductoare la temperaturi înalte;
- ÷ Pentru unele utilizări ale acestor ceramici, constanta dielectrică  $\kappa'$  este de mare interes; acest factor este raportul dintre capacitatea unui condensator ce are ca material izolator o astfel de ceramică și un condensator similar la care izolarea între armături se face cu aer; valorile lui  $\kappa'$  pentru cele mai multe materiale ceramice sunt între 4 și 10, dar rutilul are valoarea 100, iar titanatul de bariu de câteva sute; tot aici, contează și coeficientul de temperatură al lui  $\kappa'$ ,  $d\kappa'/dT$  și de frecvență  $d\kappa'/d\omega$ ;
- ÷ în cazul în care ceramica este folosită la înaltă frecvență, factorul de pierdere  $\kappa''$  este foarte important; acesta reprezintă energia pierdută în ergi pe centimetru cub și pe ciclu de oscilație.

Proprietățile magnetice pot fi ilustrate printr-o curbă de magnetizare ca în figură.



*O buclă tipică de histerezis pentru un material magnetic*

Această diagramă este reprezentată cu câmpul aplicat ( $H$ ) pe abscisă și magnetizarea indusă ( $B$ ) pe ordonată. Începând de la un punct fără condiții magnetice (0) relația între  $H$  și  $B$  evoluează după o curbă în formă de S (cu un punct de inflexiune) până în punctul de intensitate magnetică maximă aplicată  $H_S$ , când magnetizarea indusă este  $+B_S$ . Dacă acum câmpul aplicat scade, magnetizarea evoluează pe curbele 2, 3 și 4, intersectează ordonata în  $B_r$  (magnetizare remanentă) abscisa în  $-H_C$  (intensitatea câmpului de anulare a magnetizării remanente) și dacă se continuă magnetizarea până la  $-H_S$  magnetizarea va fi atunci  $-B_S$ . Reaplicarea câmpului magnetic acum crescător va face ca magnetizarea să evolueze pe curbele 5, 6 și 7, cu aceleași semnificații pentru punctele  $-B_r$ ,  $+H_C$  și  $+B_S$ . Chiar dacă se încetează aplicarea câmpului magnetic pentru o perioadă îndelungată, curba de la 0 la  $+B_S$  nu va mai fi urmată niciodată de materialul ceramic doar dacă acesta va fi în prealabil demagnetizat. Aceasta se poate face de exemplu încălzindu-l peste temperatura Curie<sup>3</sup>. Cel de-al doilea cadran, sau curba de demagnetizare este foarte importantă pentru materialele utilizate la fabricarea magneților permanenți. Din această parte a curbei următoarele valori pot fi obținute:

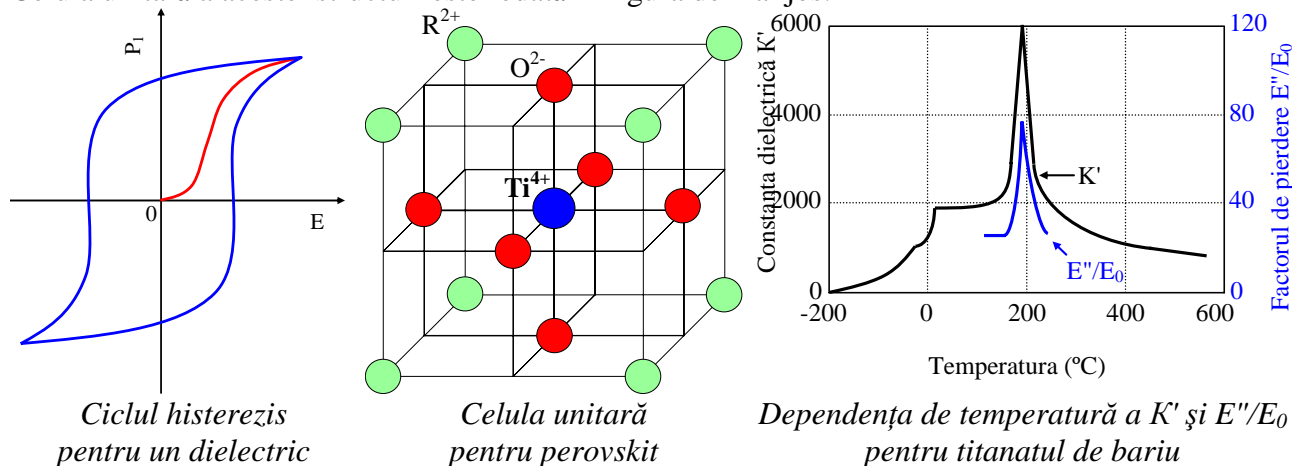
- ÷ Remanența, în Gauss, este dată de  $B_r$  și reprezintă tăria magnetismului permanent;
- ÷ Forța coercitivă, în Öersted, este dată de  $H_C$  și reprezintă câmpul aplicat pentru a anula magnetismul permanent;
- ÷ Plenitudinea ciclului, dată de raportul dintre produsul maxim dintre  $B$  și  $H$  și produsul dintre remanență  $B_r$  și forța coercitivă  $H_C$  este importantă în multe aplicații.

<sup>3</sup> Temperatura Curie = Temperatura la care un material își pierde proprietățile magnetice; ea este o caracteristică de material și depinde doar de compoziția chimică materialului.

## 12.4 Feroelectrici

Aceste materiale reunesc proprietățile de constante dielectrice bune cu caracteristici de pierderi electrice mici. Este o bogată literatură în domeniu. O tratare elementară este dată de McQuarrie,<sup>89</sup> iar pentru cei interesați cartea „Dielectrici și Unde” de von Hippel<sup>90</sup> este de un real folos. Feroelectricitatea este deseori un termen greșit înțeles, pentru că nu are nimic în comun cu fierul. Ea referă proprietăți dielectrice asemănătoare cu proprietățile magnetice menționate anterior.

De exemplu, dacă un material feroelectric este plasat între armăturile unui condensator, și se mărește intensitatea câmpului electric, sarcina rezultată nu va fi proporțională cu sarcina dintr-un dielectric simplu (neferoelectric). Acest fapt este reprezentat în figură, unde  $P_1$  este polarizarea iar  $E$  este intensitatea câmpului electric. Majoritatea materialelor feroelectrice au structură perovskitică.<sup>91</sup> Celula unitară a acestei structuri este redată în figura de mai jos.



Ciclul histerezis pentru un dielectric

Celula unitară pentru perovskit

Dependența de temperatură a  $K'$  și  $E''/E_0$  pentru titanatul de bariu

Această celulă conține  $3 \cdot O^{2-}$ ,  $1 \cdot R^{2+}$  și  $1 \cdot Ti^{4+}$ .  $R$  este uzual  $Ba^{2+}$ , însă  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Si^{2+}$ ,  $Rb^{2+}$  și  $Cd^{2+}$  pot fi adăugați pentru a furniza o gamă largă de proprietăți feroelectrice. În aditie, câțiva zirconați și pământuri rare<sup>92</sup> pot da de asemenea astfel de proprietăți.

## 12.5 Titanati

Aceștia sunt produși în fază solidă prin reacția dintre un carbonat al unui metal alcalin și  $TiO_2$ . Este dificil de obținut o proporție stoechiometrică exactă în produsul final. Când conținutul de  $TiO_2$  este mare, materialul este potrivit pentru condensatoare, iar dacă este scăzut, el poate fi utilizat pentru transductoare<sup>4</sup>. Titanatul de bariu este în general procurat de la un producător de ceramici. Totuși, pentru calități superioare, este cerută o puritate înaltă. Un conținut de 2%  $SiO_2$  sau  $Al_2O_3$  reduce considerabil factorul  $\kappa'$ . Kiss<sup>93</sup> descrie producerea de titanat de bariu de compoziție stoechiometrică optimă pentru mărimi ale granulelor de 80 – 1000 Å prin hidroliza esterilor de titan. Hyatt și Laird<sup>94</sup> discută producerea de titanati prin sinterizare<sup>5</sup> și măcinare fină. Gallagher<sup>95</sup> descrie metodele de coprecipitare ale preparării aglomeratelor de titanati.

Utilizările ceramicilor sunt spectaculoase. Metodele moderne de formare a microcircuitelor în module tridimensionale se aplică cu succes la ceramici prin laminare, descrisă de Schwartz.<sup>96</sup>

În figură este reprezentată valoarea constantei dielectrice  $K'$  pentru un titanat de bariu multicristalin, într-un domeniu larg de temperatură. Coeficientul de temperatură al lui  $K'$  variază într-un domeniu larg, ceea ce cauzează deseori dificultăți în utilizarea sa pentru că compensarea acestei variații trebuie asigurată de alte părți de circuit. O soluție tot mai frecventă este dotarea instrumentelor cu termostate și aceasta asigură totala utilizare a sa în rol de dielectric.

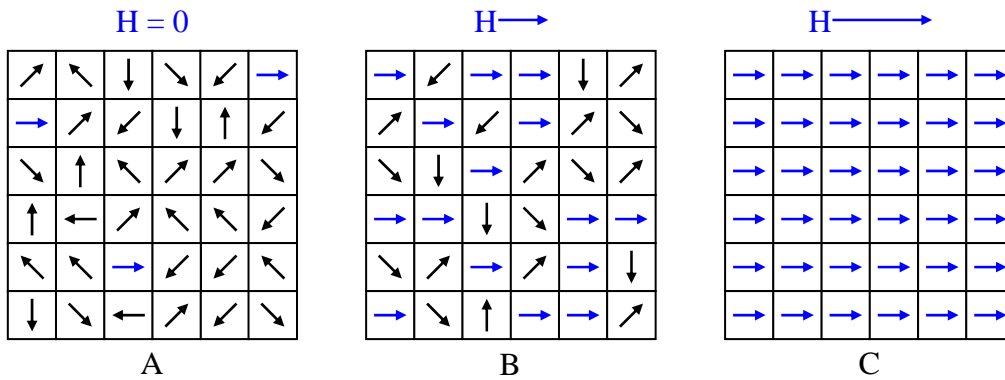
Factorul de pierdere depinde de puritate, compoziția stoechiometrică și condițiile de ardere. Exceptând picul situat la 120 $^{\circ}C$  (vezi figura), factorul de pierdere este relativ redus.

## 12.6 Materiale feromagnetice

Această clasă cuprinde două subdiviziuni, materialele ușoare de tipul feritelor și materialele grele având în compoziție magneto-plumbiți. Tratatul lui Deri<sup>97</sup> este un bun ghid în acest domeniu.

<sup>4</sup> Transductor = dispozitiv de transformare a unei mărimi fizice (acustice, magnetice) în mărime electrică sau dispozitiv amplifică câmpul magnetic.

<sup>5</sup> Sinterizare = procedeu de legare a unui material granular fără ajutorul unui liant, numai prin încălzire și presare.



*Orientarea magnetică în domenii după diferite câmpuri magnetice aplicate: (A) fără câmp magnetic aplicat; (B) câmp magnetic insuficient pentru aliniere; (C) câmp magnetic de saturație*

Toate materialele feromagnetice prezintă o relație ireversibilă între câmpul aplicat  $H$  și magnetizarea indusă  $B$ . Aceasta cauzează histerezis, pus în evidență la toate materialele magnetice. Revenind la figură și la explicația fenomenului prezentată în text, cristalele ce sunt formate din aceste materiale magnetice conțin entități (cuante, unități elementare de volum) cunoscute sub numele de „domenii”.

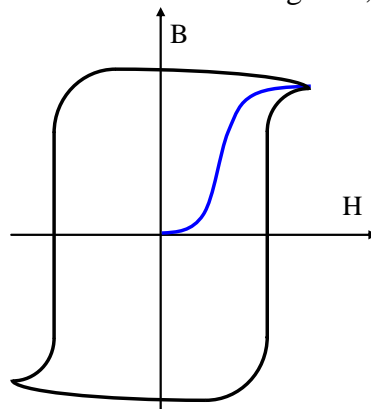
Când este nemagnetizat, direcția magnetică a domeniilor este întâmplătoare (fig. A). Când este parțial magnetizat, există ceva aliniere, însă nicidecum totală (fig. B). Când însă este saturat magnetic, toate domeniile sunt aliniate (fig. C).

Acesta este cazul suprafețelor magnetice folosite la unitățile de disc (diskette, HDD). De exemplu, la unitățile floppy de 3.5” și 1.44 MB câmpul magnetic aplicat trebuie să fie de 300 Öersted pentru a realiza o scriere corectă. Acesta este deci câmpul magnetic de saturație. Depășirea acestui câmp este și ea dăunătoare, fiind atunci afectate domeniile vecine domeniului asupra căruia se face scrierea.

### 12.7 Feritele

Aceste materiale magnetice ușoare au o structură de spinel<sup>6</sup>:  $MFe_2O_4$  unde  $M$  poate fi  $Mg$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cd$ ,  $Zn$  sau  $Mn$ . Sunt folosite pentru fire de antenă, materiale magnetostrictive, miezuri de memorii, componentele de deflexie la tuburile catodice și transformatoare.<sup>98</sup>

Trebuie să aibă atât bune proprietăți fizice cât și electrice și aceste proprietăți trebuie să fie uniforme atât în masa unei componente cât și de la o componentă la alta. Aceste materiale ceramice magnetice sunt valoroase în miezurile transformatoarelor de înaltă frecvență datorită unei foarte mici pierderi prin histerezis.<sup>99</sup> Feritele speciale cu un histerezis în formă pătrată ca în figura de mai jos, sunt folosite ca elemente de memorie în calculatoarele de mare viteză.<sup>100</sup> Tot aici se poate spune că Shafer<sup>101</sup> a raportat studiul unui interesant material magnetic, silicatul de europiu.



*O buclă tipică de histerezis pentru un element de memorie pentru calculator*

### 12.8 Materiale feromagnetice pentru magneți permanenți

Plumboferita, un mineral natural, este uneori denumită magnetoplumbită,  $Pb(Fe,Mn)_{12}O_{19}$ ,

<sup>6</sup> spinel = aluminat natural de magneziu, cristal mineral de culoare roșie, galbenă, albastră sau verde, folosit ca piatră prețioasă.

este demult cunoscută ca având proprietăți magnetice. Acest mineral este baza oricărui magnet ceramic permanent cu câteva excepții.<sup>102</sup> Au fost sintetizați compuși în care se înlocuiește Pb cu Ba sau Sr în matricea structurii. Structura ideală a  $BaFe_{12}O_{19}$  este aproape similară cu structura spinelului. Magneții permanenți ceramici au valori mari ale remanenței  $B_r$  și forței coercitive  $H_C$ .<sup>103</sup>

### 12.9 Mica legată sticlos

Acesta este un produs unic ce diferă atât în structură cât și în tehnologia de obținere de orice alt material ceramic. Se obține din fulgi mici de mică naturală sau sintetică legată cu o frită<sup>7</sup> și presată într-o formă preîncălzită într-un cuptor cu forme de oțel. Această mică are o serie de avantaje față de mult mai convenționalii izolatori ceramici, cum ar fi capacitatea de a păstra foarte mici toleranțele ( $2.5 \cdot 10^{-2}$  mm sau mai bune), de a forma piese tare complicate și de a se împacheta cu inserții metalice pentru a forma materiale cu proprietăți mecanice și electrice bune. Dezavantajul este slaba rezistență chimică, în special față de baze datorită fritelor de joasă temperatură folosite la legături.

### 12.10 Elemente electrice de încălzire nemetalice

Elementele electrice de încălzire nemetalice sunt formate din carbură de siliciu, disilicat de molibden și oxizi activați și se bazează pe proprietățile conductoare ale acestor materiale.

Elementele pe bază de CSi, în formă de tijă, tub sau spirală sunt utilizate pe scară largă pentru încălzirile electrice la temperaturi mari. Ele pot fi folosite la temperaturi (de furnal) de 1600°C pentru scurte perioade și de 1500°C în regim de lucru continuu. Porțiunea supusă temperaturilor maxime este realizată prin recristalizarea SiC iar în porțiunea mai rece se impregnează silicon pentru mărirea conductibilității termice. În utilizare, elementele cu SiC își micșorează rezistența față de oxidare așa încât variația tensiunii aplicate circuitului electric mărește eficiența în funcționare.

Elementele pe bază de  $MoSi_2O_6$  pot fi folosite la temperaturi de cu 100-200°C peste temperatura limită a elementelor SiC. Sunt folosite la elementele mai expuse la temperaturi înalte în furnale. Aceste elemente se obțin din pulbere de  $MoSi_2$  amestecată cu alcool polivinilic. Tijele sunt sinterizate în hidrogen la 1600°C.<sup>104</sup>

Elementele de încălzire oxidice ca oxizii de zirconiu și thoriu devin conductori după ce temperatura depășește pragul de încălzire la roșu. Furnalele construite cu aceste elemente sunt capabile de temperaturi de 2000°C în aer.<sup>105</sup> O problemă este realizarea legăturilor la aceste elemente și o soluție este în acest caz sinterizarea la capete a unor fire de platină. Oxizii de zirconiu necesită activare de conductibilitate care se realizează cu ajutorul ytriului.<sup>106</sup> Un control al tensiunii aplicate este necesar și la aceste elemente.

### 12.11 Termistoare

Coeficientul de temperatură pozitiv mare al termistoarelor își găsește multe aplicații la termostate și întrerupătoare termice.<sup>107</sup> Titanatul de bariu dopat cu un metal rar este folosit la fabricarea unor granule fine care apoi sunt sinterizate în ceramică.<sup>108, 109</sup> Pentru aceasta, lantanul este folost în cantități de 0.001 până la 0.005 procente molare.<sup>110</sup> Titanatul de bariu poate fi precipitat, amestecat apoi cu metalul rar și încălzit în atmosferă controlată la 1400 °C. Acesta este cazul multor semiconductori și după cum se poate ușor observa, datorită temperaturii mari, problema contactelor este destul de dificil de realizat.

### 12.12 Ceramici conducătoare de electricitate

Unele dintre cele mai păzite secrete ale concernului Corning Glass Co. a fost cositorirea electrozilor oxidici utilizați în tuburile cinescoape. Mai multe patente de producție au fost emise în Statele Unite în legătură cu această problemă: 1952( $SnO_2$ , 0.5-5% As, Bi, Sn, ardere la 1400 °C,  $\rho = 2 \Omega \cdot cm^{-3}$ ), 1963(+ 0.5-5%  $V_2O_5$ , ardere la 1300-1500 °C,  $\rho = 1 \Omega \cdot cm^{-3}$ ), 1966(+ 0.1-0.5% CuO, 0.5-1% ZnO, 0.3-1.2%  $SnO_2$ ,  $\rho = 1 \Omega \cdot cm^{-3}$ ). Chiar și așa, problemele de contact cu terminalele totdeauna este o problemă. Titanatul de magneziu ( $MgTiO_4$ ) este folosit la rezistoare ce necesită stabilitate și curenți mari.<sup>111</sup>  $TiO_2$  cu câteva procente de  $SnO_2$  a fost pus în evidență ca material semiconductor.<sup>112</sup> De asemenea, spinelul de titan are bune proprietăți semiconductoare.<sup>113</sup>

<sup>7</sup> frită = amestec de nisip și sodă din care se fabrică sticla

### 12.13 Materiale ceramice piezoelectrice

Aceste materiale sunt folosite atât pentru a produce direct curenți de înaltă tensiune cât și ca transductoare. Un astfel de material are 64% moli de oxid de zirconiu, 34% moli de oxid de titan și 2% procent de bismut. Procedee de fabricație se pot găsi în <sup>114</sup>. Un amestec pe bază de zirconat de titan este folosit pentru transductoarele de mare putere, tot așa cum sunt folosiți și câțiva titați de bariu.<sup>115</sup>

### 12.14 Radioceramici

Au fost fabricate câteva tipuri de ceramici capabile de a emite fluxuri de unde radio de înaltă frecvență cu minimum de distorsiune. Materialele folosite sunt alumina,<sup>116</sup> corindon și sticla de oxid de siliciu sinterizată.<sup>117</sup> Este esențial ca porozitatea, dacă există, să fie uniform distribuită și deci suprafața să aibă toleranțe foarte mici. O problemă ce apare aici este dimensiunea mare necesară pentru aceste corpuri ceramice. Multe dintre aceste corpuri sunt matrițate și încălzite iar altele sunt presate.<sup>118</sup>

### 12.15 Dielectricii pe bază de alumina

Alumina poate fi folosită ca dielectric, în special la temperaturi mari. Exemple de utilizare sunt substraturile pentru microcircuite în calculatoare,<sup>119</sup> sticlele translucide<sup>8</sup> și lămpile de descărcare în gaz cu curenți mari. În timp, alumina s-a dovedit a fi materialul cu cele mai bune proprietăți luate global pentru miezuri de comutatoare la curenți mari. Acest material nu numai că are bune proprietăți electrice la temperaturi mari dar rezistă și la șocuri termice puternice. Cea mai mare parte a acestor miezuri este realizată în procent de 96% din Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prin îmbinare la cald.<sup>120</sup> Când este folosită pentru chip-uri (microprocesoare) suprafața trebuie să fie netedă și fără impurități astfel încât liniile (care pot avea doar câțiva microni grosime) să fie de grosime uniformă.<sup>121</sup> Bender<sup>122</sup> descrie aplicațiile automatizării asupra acestor substraturi.

### 12.16 Refractoare<sup>9</sup> speciale

Pentru detalii despre materialele refractare grele se poate consulta <sup>123</sup>. O categorie aparte de materiale refractare o constituie cu structură fină. În această categorie găsim mai mulți compuși, care sunt descriși în continuare.<sup>124</sup> Oxizii simpli sunt cele mai folosite materiale refractare. Tabelul de mai jos conține acești oxizi, și cele mai importante proprietăți și remarci. Oxizii cu cele mai mari valori refractare sunt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, BeO și ThO<sub>2</sub>. Toate acestea pot fi sinterizate în corpuri dense cu un tratament adecvat. Oricum, alumina este de departe cea mai folosită.

#### Oxizi refractari policristalini sinterizați

Oxid	densitate, g·cm <sup>-3</sup>	temp. de topire, °C	presiunea în structură MPa(°C)	presiunea de compresie MPa(°C)	căld. specifică cal·K <sup>-1</sup>	Remarci
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.97	2050	40(20); 35(1000)	400(20); 200(1000)	0.20	Cel mai folosit oxid ceramic
BaO	5.74	1920	-	-	0.07	Instabil în aer umed
BeO	3.00	2550	14(20); 9(1000)	200(20); 40(1000)	0.50	Instabil, dăunător sănătății
CaO	3.36	2590	-	-	0.18	Instabil în aer umed
CeO <sub>2</sub>	7.30	2750	-	30(20)	0.09	În pulberi complexe
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.12	2330	-	-	0.18	Red. al pres. vapori
HfO <sub>2</sub>	9.68	2840	-	-	0.07	Stabilitate termică
LaO <sub>3</sub>	6.51	2310	-	-	0.07	Stabilitate termică
MgO	3.58	2830	15(20); 10(1000)	200(20)	0.22	Rezistența bună la zgură
SrO	4.70	2420	-	-	0.10	Instabil în aer umed
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.01	1875	-	-	0.07	
ThO <sub>2</sub>	10.0	3300	-	300(20); 70(1000)	0.06	Presiune de vapori scăzută
SnO <sub>2</sub>	7.00	1900	-	-	0.10	
UO <sub>2</sub>	10.9	2820	-	-	0.05	Radioactiv
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.87	1990	-	-	0.18	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.84	2410	-	-	0.11	
ZnO	5.66	1975	-	-	0.10	Presiune de vapori ↑
ZrO <sub>2</sub>	6.10	2770	21(20); 16(1000)	300(20); 150(1000)	0.11	Instabil la 600 °C datorită inversiunii

Amestecurile de oxizi sunt de asemenea utilizate ca materiale refractare. Sunt sute de

<sup>8</sup> translucid = permite trecerea luminii dar împiedică vederea clară a unui obiect mat prin el.

<sup>9</sup> refractar = rezistent la temperaturi înalte.

compuși, având puncte mici de topire.<sup>125</sup> Dintre aceștia doar câțiva își găsesc o utilizare largă (vezi tabelul următor). Dintre aceștia, mulita și zirconul sunt cei mai folosiți datorită bunei prelucrabilități și proprietăților lor excelente.

#### Amestecuri de oxizi refractari policristalini sinterizate

Compusul	Formula	Punct de înmuiere (°C)
Mulita	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	1810
Zircon	ZrO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub>	1700 (descompunere)
Forsterită	2MgO·SiO <sub>2</sub>	1890
Spinel	MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2135
Silicat de dicalciu	2CaO·SiO <sub>2</sub>	2130
Zirconat de bariu	BaO·ZrO <sub>2</sub>	2620
Zirconat de toriu	ThO <sub>2</sub> ·ZrO <sub>2</sub>	2800
Hafnat de calciu	CaO·HfO <sub>2</sub>	2470
Thorat de bariu	BaO·ThO <sub>2</sub>	2300

Materialele neoxidice au constituit obiectul de studiu al multor programe de cercetare pentru identificarea de materiale refractare pentru programele spațiale.<sup>126</sup> Tabelul prezintă câteva materiale neoxidice cu proprietăți speciale.

#### Materiale refractare neoxidice

Formula	Punct de înmuiere	Remarci
B <sub>4</sub> C	2450	Foarte dur, 9.3 Mohs (diamant 10 Mohs, grafit 1 Mohs)
ZrC	3550	Stabil în atmosferă de azot și hidrogen
HfC	3900	Foarte des folosit doar în vid, oxidare înainte de 800°C
TaC	3900	Proprietăți asemănătoare cu HfC
C (grafit)	3650	Bună rezistență termică dar nerezistent la oxidare
ZrB	3040	Începe să se oxideze înainte de 900°C
TiB	2940	Poate fi utilizat pentru scurt timp la peste 1400°C
TiN	2940	Începe să se oxideze înainte de 1100°C
ZrN	2980	Începe să se oxideze înainte de 1100°C
MoSi <sub>2</sub>	2100	Rezistent la oxidare până la 1820°C Conductor electric utilizat pentru elemente de încălzire
SiC	2500 (descompunere)	Foarte bună conductivitate termică Foarte rezistent la oxidare peste 1600°C

Pe baza matricelor de compuși ceramici refractari neoxidici s-au dezvoltat materiale cu bune proprietăți de rezistență la coroziune. Tabelul prezintă câteva dintre acestea.<sup>127</sup>

După cum s-a putut observa, domeniul ceramicilor este departe de a-și fi epuizat resursele și aplicabilitatea materialelor ceramice este în domenii diverse: medicină, metalurgie, electronică, construcții civile, inginerie aerospațială, artizanat, supraconductibilitate, transportul energiei electrice.

#### Materiale refractare pe bază de compuși ceramici refractari

Denumire	Compus ceramic majoritar	Elemente de aliere	Densitate (g·cm <sup>-3</sup> ) la 23 °C	Duritatea Vickers (GPa) la 23°C	Proprietăți specifice
carbură de siliciu	SiC	B, C	3.17	26.7	Coroziune în aer: 4·10 <sup>-4</sup> mg·cm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> la 1250 °C
carbură de siliciu	SiC	Si	3	21.5	Coroziune în aer: 5.7·10 <sup>-3</sup> mg·cm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> la 1250 °C
nitrură de siliciu	SiN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.23	15.7	Modul elastic (metodă ultrasonică): 294 GPa la 23°C
nitrură de siliciu	SiN	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.27	14.8	Modul elastic (metodă ultrasonică): 291 GPa la 1350°C
alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>	4.4	11.5	Coefficient de dilatare termică: 9.4·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> de la 25 °C la 1050 °C
zirconia	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.4	11.0	Coefficient de dilatare termică: 9.9·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> de la 25 °C la 1050 °C
alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	4.2	19.0	Coefficient de dilatare termică: 8.4·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> de la 25 °C la 1050 °C



### 13. Substanțe chimice cu utilizări specifice: lichide hidraulice; lichide magnetice; amestecuri antigel; cristale lichide; lichide active pentru prelucrări mecanice; emailuri; lacuri și vopsele; lubrifianți

#### 13.1 Starea lichidă

Substanțele lichide nu au formă proprie și sub acțiunea gravitației iau forma recipientului în care se află. Volumul lor este constant, la o temperatură dată, și practic, nu variază cu presiunea. Forțele care acționează între particule sunt puternice dar insuficiente pentru a împiedica mișcarea relativă a particulelor. Existența unui volum propriu, densitatea mai mare la lichide decât la gaze, difuziunea mai lentă în lichide decât în gaze, viscozitatea, sunt dovezi că la lichide, moleculele sunt mai apropiate decât la gaze, forțele de atracție se manifestă mai intens, cauzând chiar regiuni de așezare ordonată sunt, însă temporare.

Proprietățile lichidelor variază sensibil cu temperatura. La temperaturi mult inferioare punctului critic, există diferențe între proprietățile unei substanțe în stare lichidă și cele ale substanței în stare gazoasă. Aceste diferențe devin foarte mici în apropierea punctului critic. În mod similar, în apropierea punctului de solidificare a unui lichid se manifestă asemănări între proprietățile lichidului și cele ale solidului.

Mișcarea termică a lichidelor este o mișcare dezordonată ca și la gaze, dar fiecare moleculă este în interacție simultană cu un număr de molecule vecine.

Astfel, starea lichidă este o stare a materiei, stabilă, intermediară între regiunea de stabilitate a stării solide și cea a stării gazoase pentru o densitate și temperatură dată. Apa face excepție de la această regulă, având densitatea la 4°C mai mare ca la 0°C când se află în stare solidă.

Lichidele pot fi clasificate în șase mari grupe:<sup>128</sup>

- ÷ lichide simple, formate din molecule sferice, cu forțe de interacție de tip van der Waals, nesaturate și neorientate, fără momente dipolare (metalele lichide pure, Ar, CH<sub>4</sub>, etc.);
- ÷ lichide formate din molecule biatomice, de tipul H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etc., similare cu cele de tipul a), însă care pot avea momente cvadripolare;
- ÷ metale în stare lichidă, de tipul Na, Hg, etc., în care forțele coulombiene dintre molecule joacă un rol determinant;
- ÷ lichide polare, de tipul HBr, ale căror molecule au momente dipolare electrice;
- ÷ lichide asociate, ale căror molecule au punți de hidrogen (H<sub>2</sub>O);
- ÷ lichide formate din grupări mai de molecule, în care mișcarea internă joacă un rol determinant.

O caracteristică esențială a lichidului este proprietatea lui de a curge. Viteza de curgere depinde de natura lichidului și de forțele care cauzează curgerea. Deplasării diferitelor straturi de lichid i se opune frecarea internă sau *viscozitatea* lichidului.

#### 13.2 Modelul cinetic al lichidelor

Teoria stării lichide s-a dezvoltat în 3 direcții distincte, realizându-se 3 modele ale stării lichide care să explice problemele specifice apărute.

Prima direcție este cea în care starea lichidă se studiază în mod asemănător cu starea gazoasă și modelul lui van der Waals de la gaze jucând un rol esențial.<sup>129</sup>

În acest model trecerea de la starea lichidă la cea gazoasă are loc în mod continuu, lichidele nefiind altceva decât simple gaze condensate la care se păstrează noțiunea de drum liber mediu.<sup>130</sup> Acest model, în care lichidele sunt studiate în mod asemănător cu gazele poartă numele de *model cinetic*. Teoria a fost îmbunătățită de Yvon în 1935<sup>131</sup>, care a determinat probabilitatea unei configurații formate dintr-un număr mic de molecule. Mai târziu a fost introdusă aproximația de superpoziție, pe un lichid ipotetic format din molecule sferice.<sup>132</sup> Modelul cinetic aplicat stării lichide la lichide monoatomice a dus la rezultate bune în regiuni îndepărtate de punctele de solidificare.<sup>133</sup> Teoria dezvoltată descrie în mod satisfăcător fenomenele de viscozitate și conductibilitate termică.

Un alt caz limită este *modelul cristalin* în care starea lichidă este concepută în mod asemănător cu starea solidă. Întreg sistemul se presupune a fi alcătuit dintr-o rețea celulară, în fiecare celulă existând o particulă de lichid. În funcție de forma celulei, de modul cum se poate

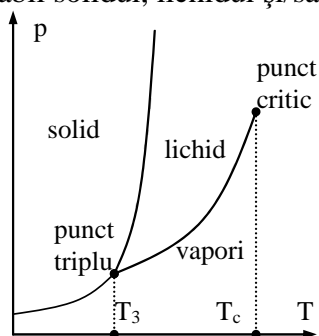
mișca particula în această celulă s-au construit o serie de modele cristaline, a căror aplicabilitate este însă foarte redusă și în prezent mai prezintă doar interes istoric.

### 13.3 Presiunea de vapori

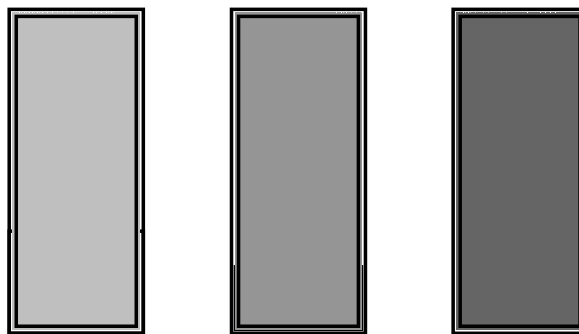
Diagrama de fază a unei substanțe indică regiunile de presiune și temperatură în care diferitele faze sunt stabile termodinamic.<sup>134</sup> Frontierele între regiuni, *frontierele de fază*, arată valorile  $p$  și  $T$  la care două faze coexistă în echilibru. *Frontiera de fază lichid-vapori* este o curbă a presiunii de vapori a lichidului în funcție de temperatură.<sup>135</sup> *Frontiera de fază solid-vapori* este o curbă a presiunii de vapori la sublimare în funcție de temperatură.

Deoarece starea lichidă este cuprinsă între starea gazoasă și starea solidă, lichidele se deformează continuu spre deosebire de solide care se deformează constant și au o densitate mai mare și o compresibilitate mai mică la o distanță considerabilă de punctul critic.<sup>136</sup> Lichidele au o proprietate suplimentară gazelor, aceasta fiind suprafața liberă.<sup>137</sup>

În figură se prezintă o diagramă de fază; sunt indicate regiunile de presiune și temperatură la care este stabil solidul, lichidul și/sau gazul.



Schema unei diagrame de fază



Evoluția unui sistem închis către starea critică

Presiunea vaporilor în echilibru cu faza sa condensată la o temperatură specificată se numește presiune de vapori a substanței la acea temperatură. Fie un lichid sau solid închiși într-un recipient. Acesta se află în echilibru cu vaporii săi din recipient. Figura de mai sus arată evoluția densității fazei de vapori cu creșterea presiunii. Scăderea cantității de fază condensată este rezultatul transformării acesteia în vapori.

Condiția de evaporare liberă (în atmosferă sau în sistem controlat) se numește fierbere. Temperatura la care presiunea de vapori a unui lichid este egală cu presiunea externă se numește *temperatură de fierbere* (la acea presiune).

Pentru cazul special al presiunii de 1 atm se numește *punct de fierbere*  $T_f$ . Dacă fenomenul are loc la 1 bar atunci se numește punct de fierbere standard. Punctul normal de fierbere al apei este de 100 °C iar punctul său standard de fierbere este de 99.6 °C.

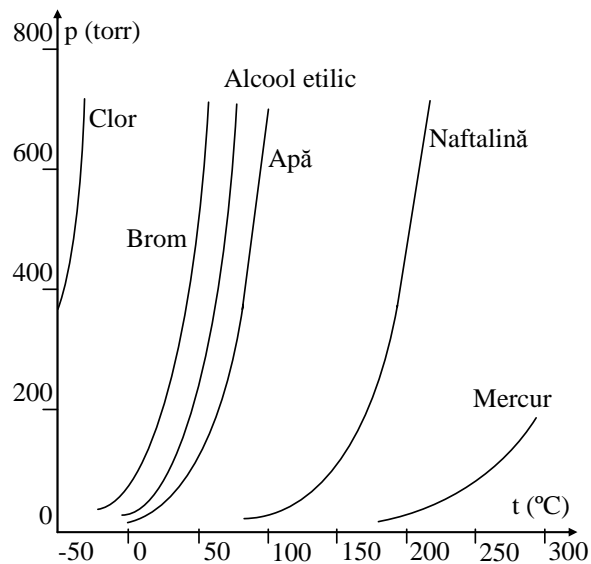
Când un lichid se încălzește într-un vas închis, ca în figura anterioară, nu are loc fierbere, doar evaporare. În același timp, densitatea lichidului scade ca urmare a dilatării sale. Se ajunge la un stadiu în care presiunea vaporilor este egală cu cea a lichidului rămas și suprafața între cele două faze dispare. Această temperatură se numește *temperatură critică*  $T_c$  pe care am întâlnit-o și la gazele reale. Presiunea de vapori corespunzătoare se numește *presiune critică*  $p_c$ .

Presiunea de vapori este independentă de volumul recipientului și de cantitatea de vapori, depinde de natura lichidului, și crește odată cu creșterea temperaturii. Vaporii în echilibru cu lichidul se numesc *saturații*. La o temperatură dată există pentru fiecare substanță, o presiune de saturație, egală cu presiunea de vapori la acea temperatură. După ce tot lichidul s-a vaporizat și dacă volumul continuă să se mărească, presiunea scade sub presiunea de vapori a lichidului. O mulțime de substanțe care condensează au o presiune care rămâne practic constantă până la epuizare, așa cum se poate observa și din tabelul de mai jos.

Presiunea de vapori  $p_v$  a câtorva substanțe lichide la 20°C

Substanța	Cl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> Cl	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
$p_v$ (atm)	6.6	8.5	3.2	56.5	4.7	5.8	0.023	0.057	0.243	0.098

În general, fiecărei presiuni îi corespunde o temperatură, temperatura de vaporizare, așa cum se poate observa și din figura următoare.



Variația presiunii de vapori la câteva substanțe

### 13.4 Vâscozitatea

Coeficientul de vâscozitate,  $\eta$ , reprezintă forța de frecare ce se exercită între două straturi paralele de lichid, în deplasare relativă și pe unitate de suprafață, când diferența de viteze este egală cu unitatea. forța de frecare dintre două straturi care se mișcă în aceeași direcție cu viteze diferite este:  $F = -\eta S \frac{dv}{dx}$ , unde:  $\eta$  este coeficientul de vâscozitate (frecare internă),  $[\eta]_{SI} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  însă se folosește și poise, unde  $1 \text{ poise} = 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , S este suprafața de contact a straturilor și  $dv/dx$  este variația vitezei de curgere pe o direcție perpendiculară pe direcția mișcării straturilor. Câteva valori ale coeficientului  $\eta$  sunt redată în tabelul următor.

#### Vâscozități $\eta$ ( $10^{-3} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) ale lichidelor la 298 K

lichid	benzen	mercur	pentan	apă
viscozitate $\eta$	0.601	1.53	0.224	0.891

Vâscozitatea scade cu creșterea temperaturii (la  $10^\circ\text{C}$   $\eta_{\text{apă}} = 0.0013$  poise iar la  $20^\circ\text{C}$   $\eta_{\text{apă}} = 0.010$  poise).<sup>138</sup> Inversul vâscozității  $1/\eta$  se numește *fluiditate*. Soluțiile diferitelor substanțe prezintă vâscozitate care e dependentă de concentrație și temperatură. La concentrații mici, se poate dezvolta în serie Taylor funcția de vâscozitate după valoarea concentrației:  $\eta = \eta^* (1 + [\eta]c + \dots)$ , unde  $\eta$  este vâscozitatea soluției, care depinde de concentrația solvatului,  $\eta^*$  este vâscozitatea solventului iar  $[\eta]$  este un parametru independent de concentrația soluției și caracterizează solvatul, numit *vâscozitate intrinsecă*. Valoarea vâscozității intrinseci se poate obține prin trecere la limită,

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\frac{\eta}{\eta^*} - 1}{c}, \text{ similar extrapolării valorii lui } [\eta] \text{ la } c = 0 \text{ din graficul de dependență } [\eta] = [\eta](c).$$

Valorile rezultate din măsurători de viscozitate sunt folosite pentru a corela alte mărimi mai greu de măsurat pe cale directă, cum ar fi masa polimerilor, când pe cale empirică s-a stabilit relația:<sup>139</sup>  $[\eta] = K \cdot M^a$ , unde K și a depind de natura solventului și solvatului și temperatură.

Câteva valori ale lui K și a din măsurători de viscozitate sunt redată în tabelul de mai jos.<sup>140</sup>

#### Parametrii de viscozitate intrinsecă pentru polimeri

polimer	solvent	t (°C)	K ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	a
polistiren	benzen	25	$9.5 \cdot 10^{-3}$	0.74
	toluen	25	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0.69
	butanonă	25	$3.9 \cdot 10^{-2}$	0.58
	ciclohexan	34	$8.1 \cdot 10^{-2}$	0.5
poliizobutilen	benzen	24	$8.3 \cdot 10^{-2}$	0.5
	ciclohexan	30	$2.6 \cdot 10^{-2}$	0.7
	toluen	60	$2.6 \cdot 10^{-2}$	0.66
cauciuc natural	toluen	25	$5 \cdot 10^{-2}$	0.67

### 13.5 Modelul celular

În 1946, Frenkel<sup>141</sup> a intuit deosebirea dintre un cristal în care apare o ordine la mare distanță și un lichid în care ordinea este la mică distanță, observație care i-a permis să elaboreze *modelul celular*.

Modelul celular, în forma sa inițială, în care fiecare celulă este separată de o particulă, a trebuit să sufere niște modificări deoarece era echivalent cu o rețea cristalină. Astfel, Eyring<sup>142,143</sup> a luat în considerație existența unor celule neocupate numite goluri. Mai târziu, Lennard-Jones și Devonshire<sup>144</sup> au propus un model celular în care volumul unei celule este egal cu volumul per moleculă și astfel se elimină distribuția golurilor din sistem. Teoria obținută este bună în comparație cu datele experimentale, exceptându-se presiunea critică, care este de patru ori mai mare decât valoarea experimentală. Modelul celular a fost îmbunătățit de Kirkwood, introducând o condiție suplimentară la teoria Lennard-Jones, și anume: energia liberă a sistemului trebuie să fie minimă.

Modelul celular poate fi aplicat în jurul punctului de topire dar nu poate explica fluctuațiile de densitate care au loc la lichide datorită mișcării lor termice și nici nu poate descrie sistemele cu densitate mică. Modelul este totuși comod fiindcă este simplu, putând fi aplicat atât la lichide monoatomice cât și la soluții.<sup>145</sup>

Pentru a explica fluctuațiile de densitate și număr de vecini care scad pe măsură ce temperatura crește s-a emis ipoteza că în rețeaua celulară există goluri (celule neocupate) și modelul obținut se numește *modelul de goluri*.<sup>146</sup>

Teoria golurilor dă rezultate satisfăcătoare pentru lichide în apropierea punctului de solidificare, dar nu poate fi aplicată pentru sisteme cu densitate mică. În anumite condiții teoria poate fi extinsă până în apropierea punctului de fierbere.

*Modelul tunelar* a fost propus de Barker<sup>147</sup> care a înlocuit ipoteza rețelei ordonate cu cea dezordonată, dar totuși suficient de ordonată ca să mențină noțiunea de celulă și de gol.<sup>148</sup> Modelul tunelar este un model unidimensional al unor celule dezordonate. Întregul sistem este imaginat ca fiind împărțit în subsisteme formate din linii, moleculele mișcându-se numai într-o singură direcție ca în niște tuneluri. Se presupune că mișcarea longitudinală și mișcarea transversală în tunele poate fi considerată independentă, deci poate fi tratată separat. Rezultatele obținute de modelul tunelar sunt în foarte bună concordanță cu rezultatele experimentale pentru volumul redus și energia de exces redusă ale argonului lichid, mai aproape decât valorile corespunzătoare ale argonului în fază solidă.

Modelul tunelar este mai apropiat de starea lichidă decât de starea solidă, iar o ușoară discrepantă apare la entropia de exces redusă care se datorează faptului că este puțin probabil ca mișcarea moleculelor dintr-un tunel să fie independentă de mișcarea moleculelor din tunelurile vecine. S-a completat ulterior acest model, luându-se în considerare corelațiile dintre tunelurile vecine și efectele cuantice.<sup>149</sup>

În concluzie se poate spune că modelul tunelar este cel mai aproape de *modelul real de lichid*. Discrepanțele care apar pot fi înlăturate dacă se renunță la modelul unidimensional și la mișcarea independentă a moleculelor în tuneluri vecine.

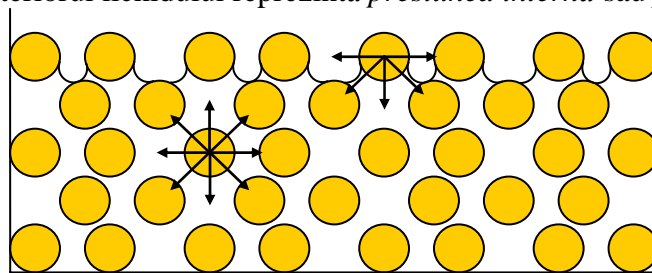
Modelul actual care descrie în mod corect starea lichidă, deoarece pornește de la un model propriu al lichidelor, bazat pe mișcarea termică din lichid, diferită de mișcarea termică a gazelor sau a corpurilor solide, folosește *funcții de corelație*, acest model matematic fiind dezvoltat de Bogoliubov, Born și Green.<sup>150</sup>

### 13.6 Tensiune superficială

Lichidele tind să adopte forme cu suprafață minimă, cu număr maxim de molecule în masa lichidului și de interacțiuni între vecini. *Tensiunea superficială a lichidelor* este forța care tinde să micșoreze suprafața unui lichid. În lichide, distanța între molecule este mică, iar sfera de acțiune a forțelor intermoleculare este de ordinul  $10^{-6}$  cm.

Dacă o moleculă se află în interiorul sferei de acțiune intermoleculare, ea este trasă în mod egal în toate direcțiile forțelor de atracție exercitate de moleculele înconjurătoare, astfel încât forța rezultantă este nulă. Dacă o moleculă se află la suprafața lichidului, ea este atrasă mai mult de către moleculele de lichid decât de moleculele de gaz, acestea fiind în număr mai mic, de unde rezultă că

forța rezultantă este îndreptată spre interior. Forța cu care o unitate din stratul superficial al unui lichid este atrasă spre interiorul lichidului reprezintă *presiunea internă* sau *presiunea moleculară*.



Repartiția forțelor de atracție într-un lichid

Tensiunea superficială se măsoară în sistemul internațional în  $\text{Nm}^{-1}$  și acționează pe o porțiune de 1cm, în sens tangențial la suprafață. Picăturile de lichid tind să fie sferice, forma sferică asigurând raportul suprafață/volum minim. De acest lucru ne putem asigura și matematic, aplicând relația de transformare Gauss - Ostogradski integralei pe volumul  $V$  al unui corp caracterizat de funcția de poziție  $\vec{r}$  în integrala pe suprafața  $S$  a corpului și punând condiția de minim:

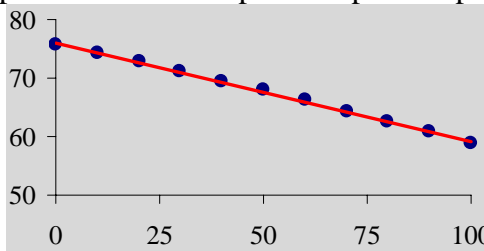
$$\int_V \nabla \vec{r} dV = \oint_S \vec{r} \cdot \vec{n} dS = \min. \text{ Derivând ultima egalitate, se obține: } \vec{r} \cdot \vec{n} = 0, \text{ adică suprafața ce înconjură}$$

corpul de volum minim se caracterizează de relația de mai sus, și anume vectorul de poziție  $\vec{r}$  este coliniar cu normala la suprafață  $\vec{n}$  în orice punct al suprafeței  $S$ . Acesta este evident (geometric) cazul sferei. Împotriva acestei tendințe de a crea forma ideală acționează frecvent alte forțe (de exemplu gravitația) care fac ca forma pe care o capătă lichidele să fie dintre cele mai diverse. Acțiunea acestor forțe asupra suprafeței se exprimă prin lucrul necesar variației suprafeței. Lucrul necesar variației suprafeței  $\sigma$  cu o cantitate infimezimală  $d\sigma$  este proporțional cu  $d\sigma$ :  $dw = \gamma \cdot d\sigma$ , unde coeficientul  $\gamma$  se numește *tensiune superficială* și dimensiunile sunt energie/suprafață.

Tabelul conține valori ale tensiunii superficiale pentru câteva lichide, la temperatura ambiantă, iar variația tensiunii superficiale cu temperatura este exemplificată pentru apă în figură.

#### Tensiuni superficiale ale lichidelor la 293 K

Substanța	Benzen	Mercur	Metanol	Apă
$\gamma$ ( $10^{-3} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ )	28.86	472	22.6	72.75



Variația tensiunii superficiale cu temperatura pentru apă

## 14. Analiza apelor industriale; duritate și dedurizare; poluarea și protecția mediului ambiant

### 14.1 Metode de analiză

Practic, după natura analizei, există 7 tipuri de metode de analiză: (1) gravimetrice; (2) volumetrice; (3) optice; (4) electrice; (5) de separare; (6) termice; (7) de rezonanță. În general, (1) și (2) sunt metode chimice, iar (3-7) sunt instrumentale (bazate pe relații între o proprietate caracteristică și compoziția probei). Adeseori, în analiză se cuplează două sau mai multe dintre aceste procedee de bază. O altă clasificare a metodelor de analiză se poate face după implicarea componentilor în reacții chimice, în metode stoechiometrice și metode nestoechiometrice. Tabelul următor conține unele metode tipice de măsurare și categoria tip stoechiometrice (S) sau nestoechiometrice (N). Într-un *procedeu analitic stoechiometric*, constituentul ce trebuie determinat intră în reacție cu altă substanță, conform unei ecuații bine definite între reactanți ( $R_i$ ) și produșii de reacție ( $P_j$ ):  $\Sigma_i R_i \rightarrow \Sigma_j P_j$ . Măsurând cantitatea oricăruia dintre produșii rezultați ( $P_j$ ) sau cantitatea unui reactiv utilizat ( $R_i$ ,  $i \geq 2$ ) și aplicând *legea proporțiilor definite* se poate apoi calcula cantitatea constituentului de determinat ( $R_1$ ). Într-un *procedeu analitic nestoechiometric* nu pot fi scrise reacții exacte, bine definite; în majoritatea cazurilor metodele nestoechiometrice se bazează pe măsurarea proprietăților fizice care se schimbă proporțional cu concentrația constituentului de determinat.

## Metode analitice stoechiometrice (S) și nestoechiometrice (N)

1. GRAVIMETRICE - izolarea unui precipitat care poate fi cântărit
1.1 Agenți de precipitare anorganici (S)
1.2 Agenți de precipitare organici (S)
1.3 Electrodepunere (S)
2. VOLUMETRICE - reacția substanței de analizat cu o soluție standard
2.1 Titrări acid-bază (S)
2.2 Titrări de precipitare (S)
2.3 Titrări complexonometrice (S)
2.4 Titrări de oxidare - reducere (S)
3. OPTICE
3.1 ABSORBȚIE DE ENERGIE - atenuarea radiației de către o probă absorbantă
3.1.1 Colorimetrie (N)
3.1.2 Spectrofotometrie în ultraviolet (N)
3.1.3 Spectrofotometrie în infraroșu (N)
3.1.4 Măsurarea reflectanței luminii reflectate de probă (N)
3.2 EMISIE DE ENERGIE - aplicarea unei energii suplimentare (căldură, lumină) și observarea emisiei fotonice
3.2.1 Emisia în arc - excitarea în arc electric (N)
3.2.2 Flamfotometria - excitarea în flacără (N)
3.2.3 Fluorescența - excitarea prin fotoni, observarea fotonilor emiși (N)
3.2.4 Fosforescența - excitarea prin fotoni și observarea emisiei întârziată de fotoni (N)
3.2.5 Chemiluminescența - observarea fotonilor eliberați dintr-o reacție chimică (N)
4. ANALIZA GAZELOR
4.1 Volumetria - măsurarea volumului unui gaz (S)
4.2 Manometria - măsurarea presiunii unui gaz (S)
5. ELECTRICE - măsurarea parametrilor electrici în soluții
5.1 Potențiomtria - măsurarea potențialului unei celule electrochimice (N)
5.2 Conductometria - măsurarea rezistenței unei soluții (N)
5.3 Coulombmetria - măsurarea cantității de electricitate necesare pentru a provoca o reacție (S)
5.4 Polarografia - caracteristica potențial-intensitate a unei soluții ionice în procese redox (N)
6. DE REZONANȚĂ - interacțiunea radiației electromagnetice cu nucleele în câmp magnetic
6.1 Rezonanța magnetică nucleară (N)
7. TERMICE - măsurători funcție de temperatură
7.1 Măsurători de proprietăți fizice în funcție de temperatură (N)
8. ALTE METODE - specifice
8.1 Fluorescența de raze X - excitarea probei cu raze X și observarea razelor X emise (N)
8.2 Spectrometria de masă - măsurarea numărului de ioni de mase date (N)
8.3 Refractometria - măsurarea indicelui de refracție al probei (N)
8.4 Polarimetria - măsurarea rotației luminii într-o soluție (N)
8.5 Dispersia optică rotativă măsurarea rotației luminii în probă în funcție de lungimea de undă (N)
8.6 Fotometria prin difuzia luminii - măsurarea cantității de lumină dispersată de către o suspensie (N)
8.7 Analize de radioactivitate - formarea de materiale radioactive și numărarea particulelor (N)
8.8 Absorbția radiațiilor - absorbția radiațiilor emise de o sursă de către proba reținută pe un suport (S)

### 14.2 Metode de separare

Adesea este necesar să se îndepărteze impuritățile din probă înainte ca aceasta să fie supusă analizei. Procedeele folosite pentru acest lucru sunt cuprinse sub titlul general de metode de separare. Metodele de separare se bazează pe fenomene fizice sau chimice și nu totdeauna sunt asociate doar cu separarea impurităților<sup>151</sup>.

Separarea componentelor dintr-un amestec poate avea o importanță atât calitativă cât și cantitativă, separarea poate fi utilă pentru purificare, pentru concentrarea unuia dintre componenți sau a tuturor. O clasificare a metodelor de separare este dată în tabelul următor.

Sub aspect analitic, procedeele de separare sunt deosebit de importante, deoarece metodele de analiză sunt selective și conduc la rezultate corecte numai dacă în prealabil s-au izolat constituenții probei<sup>152</sup>. Metodele de separare aplicate sistemelor chimice au ca scop separarea sau împărțirea unui amestec eterogen sau omogen în unitățile sale individuale, în grupuri, componente sau chiar în elemente<sup>153</sup>.

## Metode de separare

Metoda	Bazele metodei
Precipitare	solubilități diferite
Distilare	volatilități diferite
Sublimare	presiuni de vapori diferite
Extracție	solubilitatea diferită între două faze
Cristalizare	proprietăți de solubilitate funcție de temperatură
Rafinare (topire) zonală	cristalizare la temperatură ridicată
Flotație	diferențe de densitate între substanțe și lichid
Ultrafiltrare	mărimea substanței vs. dispozitivul de filtrare
Dializă	osmoză - trecerea selectivă a unui sistem printr-o membrană
Electrodepunere	electroliză folosind electrozi inerti
Cromatografie	÷
÷ de absorbție pe coloană	distribuția solutului între o fază solidă și una lichidă pe coloană
÷ de repartiție pe coloană	distribuția solutului între două lichide pe coloană
÷ pe strat subțire	adsorbția sau repartiția pe un strat subțire poros plan
÷ pe hârtie	repartiția pe o suprafață de hârtie plană
÷ lichide, înaltă presiune	cromatografia de lichide pe o coloană sub o presiune ridicată
÷ prin schimb ionic	schimbul de ioni
÷ cu site moleculare	mărimea solutului
÷ penetrația prin gel	mărimea solutului
÷ de gaze	distribuția solutului între un gaz și o fază lichidă sau solidă
÷ electroforeza zonală	separarea pe o suprafață plană în prezența unui câmp electric

### 14.3 Analiza mediului înconjurător

În tabelul de mai jos sunt prezentați câțiva dintre poluanții organici tipici din apele reziduale industriale. Au mai fost puși în evidență ca poluanți asfalturi, solvenți, monomeri sintetici, cauciucuri butilice, negru de fum și pulberea de cenușă de la termocentralele electrice care utilizează cărbune sau particule de zgură rezultate din diferite procese industriale<sup>154,155</sup>.

#### Componenti organici în apele reziduale industriale

Domeniul	Componente reziduale în apele uzate
Minerit, uzine de prepararea minereurilor	Humus, praf de cărbune, agenți de flotație
Turnătorii	Cianuri, fenoli, gudroane, praf de cărbune
Prelucrarea fontei și a oțelurilor	Agenți de umectare și lubrifianti, cianuri, inhibitori, hidrocarburi, reziduuri de solvenți
Prepararea cărbunilor, cocserii	Humus, praf de cărbune, cianuri, rodanine, fenoli, hidrocarburi, piridine bazice
Producția de mangal (cărbune din lemn)	Acizi grași, alcoolii (în special metanol), fenoli
Industria petrolieră	Emulsii de uleiuri, acizi naftenici, fenoli, sulfonați
Pastă de lemn pentru fabricarea hârtiei	Metanol, cimol, furfurool, hidrați de carbon solubili, acizi lignosulfonici
Viscoză și celuloză	Xantogenați, semiceluloze alcaline
Industria hârtiei	Acizi rezinici, polizaharide, fibre celulozice
Industria textilă	Agenți de degresare și umectare, agenți de nivelare, apreturi, agenți de înclieiere, acizi grași, acid nitrolotriacetic (trilon), coloranți
Spălătorii	Detergenți, celuloză carboximetilică, enzime, agenți de înălbire, coloranți, murdării, proteine, sânge, cacao, cafea, etc.
Industria pielăriei și tanaților	Prođuși de degradare a proteinelor, săpunuri, agenți de tanare, săpun de calciu emulsionat, păr
Rafinării de zahăr	Zahăr, acizi vegetali, betaină, pectină
Fabrici de amidon	Compuși solubili în apă pe bază de proteine, pectine, hidrați de carbon
Fabrici de produse lactate	Proteine, lactoză, acid lactic, emulsii de grăsimi, agenți de spălare și clătire
Fabrici de săpun și grăsimi	Glicerină, acizi grași, emulsii de grăsimi
Fabrici de conserve	Componenti vegetali solubili
Fabrici de bere	Componenti vegetali solubili, reziduuri de bere, agenți de clătire
Fabrici de produse fermentate	Acizi grași și aminoacizi, alcoolii, hidrați de carbon
Abatoare	Sânge, componenti solubili în apă sau emulsionați ai cămii

#### 14.4 Standarde analitice sau materiale de referință

În vederea obținerii unor rezultate ale analizelor care să poată fi valabile pentru mai multe unități (firme, instituții sau unități economice) pe teritoriul unei țări sau al unui grup de țări, de regulă analizele se fac prin metode verificate și adaptate la probe de o anumită categorie. De exemplu, cuprul din oțel sau cuprul din părul uman se aseamănă în principiu dar rețetele diferă din mai multe puncte de vedere. În prezent în țările avansate există organizații care studiază și verifică metodele de analiză pentru cele mai diverse grupuri materiale. Echivalentul acestora la noi este Institutul Român de Standardizare. Cele mai potrivite metode sunt recomandate a fi utilizate în toate laboratoarele de același tip din țara respectivă. Aceste metode se numesc *metode standardizate* și sunt publicate, existând chiar în unele biblioteci. Acestea prevăd toate operațiunile, modul de determinare a fiecărui component - inclusiv formula de calcul (fără a se da explicații privind principiile) sau instrumentul necesar. Există însă și standarde care se ocupă cu aspecte comune mai multor metode de analiză cum ar fi luarea probei medii pentru diferite materiale, de exemplu probe de sol, de aer de apă, nisip, grâu sau minereu.

În cazul în care nu s-au elaborat încă rețete standard, fiind vorba de un produs nou, analizele se fac pe baza unei *norme interne* stabilite de comun acord între producătorul și beneficiarul respectivei analize. Colecția de metode unanim acceptate formează un sistem de standarde de analiză chimică și acestea sunt denumite diferit în funcție de țară. De exemplu, ASTM în SUA, DIN în Germania iar în ultimul timp, pentru Comunitatea Europeană, standardele ISO.

Este foarte importantă stabilirea de standarde sau de referințe pentru orice fel de măsurătoare. Astfel, standardul de bază în cazul măsurării unor proprietăți fizice este o unitate de măsură foarte precis definită.

În chimie, *standardul de bază poate fi o substanță a cărei puritate a fost verificată*. Deoarece standardele de bază nu sunt întotdeauna accesibile, se recurge la comparații cu materialul de referință. Acestea sunt numite *standarde secundare*.

Este de menționat că cuvântul standard se mai folosește în chimie și în alt context. Astfel, sunt stabilite *standarde* sau metodologii de execuție pentru analize chimice privind conținutul de poluanți admiși în aer, de impurități din alimente, din medicamente sau pentru reziduurile de pesticide în produsele agricole. În acest caz, pentru un analist se pune problema de a determina dacă un produs a fost fabricat astfel încât să se încadreze într-un anumit tip de standard.

Standardele chimice sau substanțele de referință au o contribuție majoră în succesul unei metode analitice. Alegerea materialului de referință pentru etalonare determină calitatea măsurătorilor. Aceste substanțe sau materiale trebuie alese astfel încât să îndeplinească următoarele condiții: să fie accesibile și la un preț convenabil; să aibă o puritate cunoscută de cel puțin 99%; să fie stabile în solvenții utilizați; să fie stabile și ne-higroscopice; să participe la reacții în proporții stoechiometrice; să posede o masă moleculară mare. Numărul de substanțe ce satisfac toate aceste cerințe este limitat. Totuși, pentru majoritatea metodelor analitice este necesar un etalon chimic - standard de bază.

O substanță care îndeplinește condițiile amintite anterior poate fi considerată un *standard primar*. Cu ajutorul acesteia se pot apoi prepara *standarde secundare*, care nu prezintă aceleași calități ca și standardul primar, însă realizează cerințele minimale pentru determinările pe care le efectuăm cu ajutorul lor.

În principiu, pentru o analiză cantitativă sau calitativă instrumentală trebuie utilizați reactivi de puritate analitică (pro analysis sau pentru analiză, prescurtat p.a.). Astfel de reactivi sunt furnizați de regulă de întreprinderi specializate (de exemplu Merck în Germania sau "Chimopar" București în România).

Odată cu coborârea limitei de detecție la diversele tipuri de analiză instrumentală necesarul unor reactivi purificați a crescut încât astăzi există reactivi spectral puri (for spectroscopy în l. engleză) sau reactivi cromatografici (for chromatography), mai puri decât cei p.a.

În unele cazuri nu există reactivi disponibili comercial suficient de puri. De aceea se pleacă de la o altă substanță pură, de exemplu un metal pur (purificat electrolitic, sau prin topire zonară) care se dizolvă într-un acid de înaltă puritate. Nu trebuie uitat că eticheta de pe sticlă nu garantează,



în mod infailibil, puritatea. Motivele sunt diverse: unele impurități nu au fost determinate de fabricant, sau reactivul a devenit impur, după primire, fie prin deschiderea sticlei (borcanului) într-un mediu poluat (de exemplu cu praf de un anumit metal) sau prin turnarea înapoi în container (vasul de sticlă) a unei cantități de reactiv de către o persoană neavizată.

Dacă reactivul procurat este sigur de calitate corespunzătoare atunci "regulile de aur" privind lucrul cu reactivi puri sunt următoarele:

- ÷ Nu se ține sticla deschisă decât timpul minim necesar;
- ÷ Nici o cantitate de reactiv oricât de mică nu se întoarce înapoi în sticlă după ce a fost scoasă afară o cantitate ceva mai mare de reactiv decât cea necesară; reactivii lichizi sau soluțiile se vor turna prealabil din sticlă într-un pahar și niciodată nu se va introduce o pipetă direct în sticlă. O atenție deosebită trebuie acordată dopurilor de la sticlele de reactivi pentru a nu fi impurificate în timpul transvazării<sup>10</sup> reactivilor.

#### 14.5 Luarea probelor și monitorizarea apei

Dacă metodele chimice constituie cheia înțelegerii analizelor chimice în general, determinările de componenți ai aerului sau apei necesită metode instrumentale pentru că acestea dau semnale electrice care sunt mai ușor de prelucrat cu ajutorul calculatoarelor și mai simplu de automatizat. Cel mai des folosite metode de monitorizare a probelor de apă, din punct de vedere al protecției mediului, sunt prezentate în tabelul următor iar dispozitivul de prelevare trebuie să țină cont, într-o oarecare măsură, și de acestea.

#### Principalii analiți din apele supuse monitorizării și tipul metodei utilizate curent

Analit	Tipul metodei
Ioni metalici	Absorbție atomică
Cationi și anioni	Cromatografie ionică
Ioni metalici, $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SiO}_2$	Colorimetrie sau metode chimice
Metale, P, S	Spectrometrie de emisie, analiză prin activare, fluorescență X
Pesticide, substanțe cu P, S, ioni metalici în soluții	Metode cromatografice (de gaze sau lichide)
TOC (cont. total de carbon) și deficit de oxigen	Spectrometrie IR sau metode chimice
pH	Electrozi ion selectivi
Potențial redox (rH)	Electrozi redox

#### 14.6 Balanța analitică

Instrumentul de măsură utilizat pe larg în gravimetrie este balanța analitică. Aceasta are o sensibilitate ridicată, care permite determinarea masei cu un număr mare de cifre semnificative (3-5 cifre). Puține instrumente fizice permit o astfel de performanță. De asemenea permite măsurarea precisă a maselor cu o eroare  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  g. De aceea, balanța analitică se consideră, inima laboratorului de analize chimice. Fiind un instrument exact și precis, balanța necesită în cadrul laboratorului analitic instrumental un *plasament privilegiat, într-o încăpere fără circulație, fără variații mari de temperatură și pe un suport ferit de vibrații*. Balanțele moderne au încorporate greutatea care le mențin exactitatea pe perioade mari de timp. Periodic toate balanțele au nevoie de verificare și atestare metrologică. Acestea se fac prin comparație cu setul de greutăți etalon existente în cadrul rețelei naționale a serviciilor de metrologie.

Câteva reguli importante în ceea ce privește lucrul la balanță sunt următoarele:

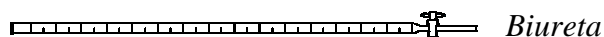
- ÷ Nu se pun obiecte pe masa balanței după aducerea acesteia la zero;
- ÷ Substanțele pulverulente se vor cântări pe hârtie cerată, folii de plastic sau în fiole de cântărire. Obiectele cântărite nu se ating cu mâna ci se folosesc mănuși, pensete sau clești pentru a se preveni modificarea maselor datorită umezelii mâinii;
- ÷ Obiectele calde se vor răci în prealabil la temperatura camerei, înainte de cântărire;
- ÷ Materialele higroscopice se vor cântări rapid pentru a absorbi cât mai puțină apă pe parcursul operației;
- ÷ Când se fac mai multe cântăriri paralele se vor folosi aceleași procedee de cântărire.

#### 14.7 Volumetria

<sup>10</sup> A transvaza - a trece prin turnare (manual sau instrumental) un lichid dintr-un vas în altul.

În *volumetrie*, denumită și *analiză volumetrică* sau *titrimetrie*, concentrația analitului din probă se determină măsurând precis volumul de reactiv consumat - *reactiv aflat sub formă de soluție*. Operația de măsurare a volumului se numește *titrare*.

*Titrare* este operația de adăugare treptată, în porțiuni mici, utilizând o *biuretă* (v. figura), a reactivului până la terminarea reacției, când se atinge așa-numita *echivalență*, adică reactivul cu care se titrează este în cantitate echivalentă cu analitul din probă. Reactivii folosiți sunt soluții diluate a căror concentrație se exprimă molar sau normal, de exemplu:  $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (sau 0,1M) respectiv  $0,1\text{e}\cdot\text{L}^{-1}$  (sau 0,1N). În vederea utilizării analitice, soluției i se determină (sau calculează) *titrul*, notat T - adică masa, exprimată în grame, conținută într-un mililitru.



Evident, reacția care are loc este una precis cunoscută și este cantitativă, iar concentrația reactivului (*titrul*) este de asemenea stabilită cu exactitate, înainte de efectuarea analizei. Reactivul utilizat poartă și numele de *titrant* și se prepară fie cântărind la balanța analitică o substanță denumită *etalon primar* (care se aduce la un volum cunoscut), fie stabilindu-se conținutul exact al acestuia printr-o titrare față de un alt etalon primar. În acest ultim caz vorbim de un *etalon secundar*. Punctul în care s-a consumat tot analitul se numește *punct de echivalență*. Calculul se face cunoscând masa de probă, volumul de reactiv consumat până la punctul de echivalență și stoechiometria reacției. Ca și la metoda gravimetrică, pentru a se mări viteza de calcul, se calculează în prealabil, pe baze stoechiometrice, un *factor volumetric* care înmulțit cu volumul de echivalență dă direct masa analitului. Stabilirea punctului de echivalență se realizează și cu ajutorul *indicatorilor*. Există două tipuri de indicatori: *vizuali* (tabelul 2) și *instrumentali*. Indicatorii vizuali pot fi chiar reactivii - dacă sunt intens colorați (cazul  $\text{KMnO}_4$ ) - care-și modifică prin reacție culoarea, sau sunt reactivi de culoare, adăugați în cantități mici, care interacționează cu excesul de titrant imediat după echivalență. Aceștia sunt foarte diferiți în funcție de reacția utilizată și permit, prin schimbarea bruscă a culorii indicatorilor, sesizarea atingerii echivalenței. De exemplu, în titrarea acido-bazică se poate folosi fenolftaleina sau albastrul de brom-timol. În titrările care folosesc alte tipuri de reacții (v. mai jos) se folosesc alți indicatori.

Folosirea unor instrumente pentru stabilirea punctului de echivalență se mai numește *titrimetrie instrumentală*. Teoretic, se poate folosi oricare din instrumentele care formează obiectul prezentei lucrări dar, în realitate, se apelează doar la metodele puțin costisitoare, pentru că avantajul principal al volumetriei este tocmai prețul de cost coborât.

### Indicatori de culoare bazați pe pH

Nr	Denumire	pH <sup>11</sup>	$\lambda_{\text{max}}$ <sup>12</sup>	culoare <sup>13</sup>	soluție <sup>14</sup>
1	2,4,6-Trinitrofenol, acid picric	0.6-1.3		i/g	
2	Timolsulfonftaleină, albastru de timol	1.2-2.8	544.4	r/g	0.04% aq
3	2,4-Dinitrofenol, $\alpha$ -dinitrofenol	2.4-4.0		i/g	0.1% alc
4	Tetrabromofenolsulfonftaleină, albastru de bromfenol	3.0-4.6	436.6	g/b	0.4% aq
5	Roșu de congo	3.0-5.0	520.2	b/r	0.04% aq
6	p-Sulfonat de dimetilaminobenzen, metiloranj	3.1-4.4	522.5	r/o	0.1% aq
7	Verde de bromcrezol	3.8-5.4	444.6	g/b	0.1% aq
8	Acid dimetilaminobenzen-o-carboxilic, roșu de metil	4.2-6.3	530.4	r/g	0.1% alq
9	Dibrom-o-crezolsulfonftaleină, purpuriu de bromcrezol	5.2-6.8	433.6	g/p	0.04% aq
10	Dibromotimolsulfonftaleină, albastru de bromtimol	6.2-7.6	433.6	g/b	0.5% aq
11	Fenolsulfonftaleină, roșu de fenol	6.8-8.4	433.6	g/r	0.05% aq
12	o-Crezolsulfonftaleină, roșu de crezol	7.2-8.8	434.6	g/r	0.05% aq
13	Timolsulfonftaleină, albastru de timol	8.0-9.6	430.6	g/b	0.04% aq
14	di-p-Dioxidifenilftalidă, fenolftaleină	8.3-10	553	i/p	0.05% alq
15	Ditimolftalidă, timolftaleină	9.3-10.5	598	i/b	0.04% alq
16	Acid m-nitrobenzenazosalicilic, galben de alizarină	10-12	550	i/g	0.1% alc
17	Nitramină, 2,4,6-trinitrofenolmetilnitramină	10.8-13	550	i/o	0.01% aq

Așa cum am amintit, pentru prepararea reactivilor folosiți în titrări se utilizează substanțe

<sup>11</sup> valoarea de la care și valoarea la care se încheie schimbarea culorii indicatorului;

<sup>12</sup> lungimea de undă (nm) unde e absorbția maximă și permite vizibilitatea maximă a schimbării culorii indicatorului;

<sup>13</sup> r = roșu, g = galben, p = purpuriu, b = albastru, i = incolor, o = oranj, v = verde;

<sup>14</sup> aq = soluție apoasă; alc = soluție alcoolică; alq = soluție echivolumetrică alcool+apă;

etalon, primare sau secundare. Primele - *etaloanele primare* (denumite și substanțe standard, titrimetrice sau de referință) sunt reactivi activi din punct de vedere chimic, extrem de puri, stabili și care au o masă moleculară ridicată. Din aceste substanțe, prin simplă cântărire urmată de dizolvare și aducerea la un volum cunoscut, se obțin soluții cu titru cunoscut, care pot fi utilizate ca atare în analizele volumetrice. Exemple de astfel de substanțe sunt: carbonatul de potasiu ( $K_2CO_3$ ), acidul oxalic,  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ , pentru titrările acido-bazice, iodatul acid de potasiu,  $KH(IO_3)_2$ , permanganatul de potasiu,  $KMnO_4$ , iodul,  $I_2$ , sulfatul fero-amoniacal,  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , pentru titrările redox și complexonul III, respectiv acetatul de zinc, pentru cele complexometrice.

*Etaloanele secundare* sunt tot substanțe pure, reactive și totodată ieftine dar, pentru că nu sunt stabile în contact cu atmosfera (absorb apă fiind higroscopice, pierd apă de cristalizare etc.), titrul soluțiilor acestora se stabilește pe baza unor etaloane primare. Acestea sunt de multe ori preferate în cazul analizelor în serie. Dintre etaloanele secundare cele mai folosite amintim: NaOH, KOH, HCl,  $H_2SO_4$ , tiosulfatul de sodiu ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ).

În majoritatea cazurilor metodele volumetrice parcurg următoarele etape:

- ÷ Prepararea reactivilor;
- ÷ Cântărirea probei, dezagregarea și aducerea la balon cotat a soluției limpezi;
- ÷ Pipetarea unei cote-părți (de exemplu 1/10 din conținutul balonului cotat) și tratarea fizico-chimică în laborator;
- ÷ Titrarea în prezența unui indicator;
- ÷ Calculul.

Se remarcă, dacă comparăm cu *etapele metodei gravimetrice*, că sunt mai puține etape. Metoda este mult mai rapidă, mai ieftină dar mai puțin exactă. De multe ori cele două metode se aplică simultan pe aceeași probă - un component se determină gravimetric iar altul volumetric - în filtratul rezultat după precipitare.

Calculul analitului se realizează pe baza volumului de echivalență. Pentru o mai bună înțelegere vom prezenta calculul în două etape: (1) calculul masei de analit din proba titrată și (2) calculul concentrației de analit din proba supusă analizei. În instrucțiunile standardizate de analiză chimică se prezintă doar o singură formulă care înglobează ambele etape ale calculului:

- ÷ Pentru început să prezentăm *factorul*, notat F, utilizat adeseori în formulele de calcul. Acesta a fost introdus deoarece reactivii volumetrici întâlniți în practică nu sunt de normalitate exactă (sau de factor 1) - așa cum am dori să-i preparăm. Astfel, în loc să obținem o soluție exact 0.1N de NaOH obținem, de exemplu, o soluție 0.115N adică o soluție *aproximativ normală* (cu factorul 1.15). *Trecerea volumului, V, măsurat într-o titrare executată cu o soluție aproximativ normală, într-un volum teoretic, V<sub>t</sub>, de soluție exact normală (0.1 N în exemplul de mai sus) se realizează cu ajutorul factorului F.* Astfel, dacă ținem cont că ambele volume conțin aceeași masă de reactiv de titrare,  $m_r$ :  $m_r = V \cdot T_r = V_t \cdot T_t$ ;  $V_t = V \cdot T_r / T_t = V \cdot F$ , unde  $T_r$  este titrul soluției în realitate (real) iar  $T_t$  - titrul teoretic al soluției exact normale. Calculul propriu zis al *masei de analit în volumetrie* se bazează pe *legea echivalențelor* și anume: *într-o reacție cantitativă numărul echivalențelor celor doi reactivi, 1 și 2, este egal.* De aceea, pentru reactivul 1 titrant cu volumul  $V_1$ , factorul  $F_1$  și normalitatea exactă  $N_1$ , și reactivul 2 titrat care provine din analitul A, de masă  $m_A$  și echivalentul  $E_A$ :  $n_{E,2} = n_{E,1} = V_1 \cdot F_1 \cdot N_1$ ;  $m_A = n_{E,2} \cdot E_A = V_1 \cdot F_1 \cdot N_1 \cdot E_A$
- ÷ *Calculul concentrației procentuale de analit, A[%], din proba de analizat se face ținându-se cont de masa de probă, m, cântărită inițial.* Astfel, una din formulele de calcul frecvent prezentă în instrucțiunile de lucru standardizate este (unde  $T_1$  este titrul teoretic):

$$A = \frac{m_A}{m} \cdot 100\% = \frac{V_1 F_1 N_1 E_A}{m} \cdot 100\% = \frac{V_1 F_1 T_1}{m} \cdot 100\%$$

### 14.8 O aplicație în controlul analitic al apelor

*Alcalinitatea* este o caracteristică a apelor care se determină utilizând metode volumetrice. În cazul unei ape alcalinitatea se poate evalua prin capacitatea acesteia de a neutraliza acizii. Sursa alcalinității în cazul apelor naturale o constituie următorii ioni: Bicarbonat ( $HCO_3^-$ ); Carbonat ( $CO_3^{2-}$ ); Hidroxid ( $OH^-$ ).

Sărurile altor acizi slabi cum ar fi: borați, silicați sau fosfați mai pot contribui doar

accidental la alcalinitate. De asemenea câteva săruri ale unor acizi organici pot contribui de asemenea la aceasta, dar numai în apele poluate sau lipsite de aerație și într-o măsură foarte mică. *Contribuția majoră la alcalinitate o are bicarbonatul.* Alcalinitatea adusă de ionii carbonat,  $\text{CO}_3^{2-}$ , și hidroxid,  $\text{OH}^-$ , poate deveni importantă doar atunci când activitatea algelor din ape este ridicată sau în apele industriale.

De alcalinitate trebuie să se țină cont în toate procesele de tratare a apelor potabile sau reziduale. Aceasta acționează ca tampon de pH în coagulare sau în procesele de dedurizare cu var și sodă.

După modul de evaluare a alcalinității distingem: *alcalinitatea față de fenolftaleină* și *alcalinitatea totală*. Ambele se determină prin titrare cu un acid tare până la virajul indicatorului sau cu ajutorul unui pH-metru.

*Alcalinitatea față de fenolftaleină* se determină prin titrarea apei cu acid sulfuric până la pH-ul de viraj al indicatorului fenolftaleină (8.3) marcând tot hidroxidul și jumătate din carbonatul prezent, ceea ce se poate simboliza:  $\text{OH}^- + \frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$

*Alcalinitatea totală* se poate măsura până la pH-uri diferite (5.1; 4.8; 4.5 sau 3.7) în funcție de conținutul de dioxid de carbon prezent. Aceasta reflectă întreaga alcalinitate dată de hidroxid, carbonat plus bicarbonat:  $\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ .

Valoarea de pH până la care se face determinarea este următoarea:

- ÷  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CO}_2$  - pH = 5.1
- ÷  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CO}_2$  - pH = 4.8
- ÷  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CO}_2$  - pH = 4.5
- ÷ În cazul prezenței silicaților și fosfaților - pH = 4.5
- ÷ Reziduuri industriale sau sisteme complexe - pH = 3.7

Reactivul folosit în titrare este soluția diluată de acid sulfuric. Una din reacțiile care au loc este:  $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$  care se termină la pH = 10. Dacă se lucrează în prezența indicatorului fenolftaleină (inițial roz) care se decolorează la pH = 8.3 mai are loc și o parte (1/2) din reacția:  $2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ . Continuând titrarea până la pH = 4.5 are loc conversia totală a carbonatului dar și a tuturor ionilor bicarbonat existenți în acea apă, la acid carbonic:  $2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$

Indicatorul uzual folosit în acest caz este metilorange-ul (viraj galben → roșu). Deoarece culorile sunt apropiate în spectru și pot fi mai greu sesizate vizual se folosește, mai recent, albastru de brom-fenol (albastru→galben) sau roșu metil în amestec cu verde de brom-crezol, ale căror culori se modifică cu pH-ul, după cum urmează: Verde deschis → gri albăstrui, pH = 5.1; Violet deschis → gri, pH = 4.8; Roz deschis, pH = 4.5.

Pentru interpretarea rezultatului, în ceea ce privește specia chimică care determină alcalinitatea, se ține cont de cele 5 cazuri posibile - prezentate în tabelul următor. Rezultatul se prezintă în funcție de caz. Se observă că pot exista situații când anumiți ioni pot lipsi.

#### Rezultate posibile în determinările de alcalinitate

Caz	Rezultat	$\text{OH}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$
1	alc.fft* = 0	0	0	=alc. tot.
2	alc.fft. = alc.tot.	=alc.tot.	0	0
3	$2 \cdot \text{alc.fft} < \text{alc.tot.}$	0	$=2 \cdot \text{alc.fft.}$	$=\text{alc.tot.} - 2 \cdot \text{alc.fft.}$
4	$2 \cdot \text{alc.fft.} = \text{alc.tot.}$	0	=alc.tot.	0
5	$2 \cdot \text{alc.fft.} > \text{alc.tot.}$	$=2 \cdot \text{alc.fft.} - \text{alc.tot.}$	$=2 \cdot (\text{alc.tot.} - \text{alc.fft.})$	0

\*alc.fft. = alcalinitate față de fenolftaleină; alc.tot. = alcalinitate totală

## 15. Referințe

- <sup>1</sup> Stoica L, Constantinescu I, Nașcu HI, *Chimie generală și analize tehnice*, București, Ed. Did. Ped., 1992.
- <sup>2</sup> Macarovic Gh., *Chimie anorganică - Metale*, București, Ed. Did. Ped., 1972.
- <sup>3</sup> Străjescu M, Cosma M, *Chimie anorganică pentru elevi și absolvenți de licee*, Cluj-Napoca, Dacia, 1975.
- <sup>4</sup> Marcu Gh., *Chimia modernă a elementelor metalice*, București, Ed. Tehnică, 1993.
- <sup>5</sup> Campanion A, Schug K, *A course for engineering and science students. Materials science in freshman chemistry*, J Chem Educ 50, 618, 1973.
- <sup>6</sup> Marcu Gh., *Chimia compușilor coordinativi*, București, Ed. Academiei, 1984.
- <sup>7</sup> Niac G & colab., *Chimie pentru ingineri*, vol I, Cluj-Napoca, Ed. U.T.Press, 2000.
- <sup>8</sup> Wisniak J, *Amedeo Avogadro the man, the hypothesis, and the number*, Chem Educator 5/5, 263-268, 2000.
- <sup>9</sup> Bird RB, Stewart EW, *Transport Phenomena*, New York, Wiley, 1960.
- <sup>10</sup> Jäntschi L, Ungureșan M, *Chimie fizică. CINETICĂ ȘI DINAMICĂ MOLECULARĂ*, Cluj-Napoca, Mediamira, 2001.
- <sup>11</sup> Diudea MV, Gutman I, Jäntschi L, *Molecular Topology*, Nova Science, Huntington, New York, 2001.
- <sup>12</sup> Goldanskii VI, *The periodic systems of D. I. Mendeleev and problems of nuclear chemistry*, J Chem Educ, 47, 406, 1970.
- <sup>13</sup> Strong JA, *The periodic table and electron configurations*, J Chem Educ 63, 834, 1986.
- <sup>14</sup> Scerri ER, *The Quantum Mechanical Explanation of the Periodic System*, J Chem Educ, 76, 1189, 1999.
- <sup>15</sup> DeKock RL, Gray HB, *Chemical Structure & Bonding*, University Science Books, Herndon, 2001.
- <sup>16</sup> Balaban AT, *A Different Approach to a 3-D Periodic System Including Stable Isotopes*, J Chem Educ, 76, 359, 1999.
- <sup>17</sup> Garofalo A, *Housing Electrons: Relating Quantum Numbers, Energy Levels, and Electron Configuration*, J Chem Educ 74, 709, 1997.
- <sup>18</sup> Novak I, *Electronic States and Configurations: Visualizing the Difference*, J Chem Educ, 76, 135, 1999.
- <sup>19</sup> Gillespie RJ, Spencer JN, Moog RS, *Electron Configurations from Experiment*, J Chem Educ, 73, 617, 1996.
- <sup>20</sup> Tudela D, *Slater's rules and electron configurations (LTE)*, J Chem Educ 70, 956, 1993.
- <sup>21</sup> Rieck DF, *Understanding electron configurations (AA)*, J Chem Educ 67, 398, 1990.
- <sup>22</sup> Bolmgren I, *Presenting the Periodic System with Pictures (TP)*, J Chem Educ, 72, 337, 1995.
- <sup>23</sup> Sidgwick NV, *The Chemical Elements and their Compounds*, vol. I și II, Oxford, Clarendon Press, 1962.
- <sup>24</sup> Rhoda RN, *Properties and the periodic table*, J Chem Educ, 30, 260, 1953.
- <sup>25</sup> Katz G, *The Periodic Table: An Eight Period Table For The 21st Century*, Chem Educator 6/6, 324-332, 2001.
- <sup>26</sup> Beral E, Zapan M, *Chimie anorganică*, București, Ed. Tehnică, 1977.
- <sup>27</sup> Hazlehurst TH, Fornoff FJ, *Representation of periodic properties of the elements*, J Chem Educ, 20, 77, 1943.
- <sup>28</sup> Venkataraman T, Weppner W, *AA'2M3O10 (A = K, Rb, Cs; A' = Ca; M = Nb) layered perovskites: low-temperature proton conductors in hydrogen atmospheres*, J Mater Chem, 636-639, 2001.
- <sup>29</sup> Xiaoping S, *Redefinition of Electronegativity as the Average Valence Electron Energy: The Third Dimension of the Periodic Table*, Chem Educator, 5/2, 54-57, 2000.
- <sup>30</sup> Lisensky GC, Penn R, Geselbracht MJ, Ellis AB, *Periodic properties in a family of common semiconductors: Experiments with light emitting diode*, J Chem Educ, 69, 151, 1992.
- <sup>31</sup> Eichinger JW Jr, *Anticipating "valences" from electron configurations. (LTE)*, J Chem Educ, 45, 351, 1968.
- <sup>32</sup> Nenișescu CD, *Chimie generală*, București, Ed. Did. Ped., 1980.
- <sup>33</sup> Ungureșan ML & colab., *Probleme de chimie*, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca, 1999.
- <sup>34</sup> Sanz-Medel A, *Analytical atomic spectrometry going into the next millennium: photons or ions, atoms or molecules?*, Analyst, 35-43, 2000.
- <sup>35</sup> Spacu P, *Tratat de chimie anorganică*, vol. III, București, Ed. Tehnică, 1978.
- <sup>36</sup> Cornely K, *The Electron Transport Game*, Biochemical Education, 27, 74-76, 1999.
- <sup>37</sup> Gil VMS, Paiva JC, *Equilibrium Constant Units Revisited*, Chem Educator 4/4, 128-130, 1999.
- <sup>38</sup> Saltzman M, *J. J. Thomson and the modern revival of dualism*, J Chem Educ, 50, 59, 1973.
- <sup>39</sup> Marquès R, Dorchie F, Amiranoff F et al, *Laser wakefield: Experimental study of non-linear radial electron oscillations*, J Phys Plasma, 5, 1162, 1998.
- <sup>40</sup> Moisil G, *Cascada Modelelor în Fizică*, Ed. Albatros, București, 1985.
- <sup>41</sup> Henderson G, *How a photon is created or absorbed*, J Chem Educ, 56, 631, 1979.
- <sup>42</sup> Ellis AM, *Spectroscopic Selection Rules: The Role of Photon States*, J Chem Educ, 76, 1291, 1999.
- <sup>43</sup> Sheehy B, *Chapter 10. Chemical processes in intense optical fields*, Annu ReProg Chem, SectC, 383-410,

---

2001.

- <sup>44</sup> Schewe F, *The Nuclear Age Began 50 Years Ago*, AIP Public Information, Nr. 105, Dec.4, 1992.
- <sup>45</sup> Gillespie RJ, *Covalent and Ionic Molecules: Why Are BeF<sub>2</sub> and AlF<sub>3</sub> High Melting Point Solids whereas BF<sub>3</sub> and SiF<sub>4</sub> Are Gases?*, J Chem Educ, 75, 923, 1998.
- <sup>46</sup> Bacskay G, Reimers JR, Sordholm S, *The Mechanism of Covalent Bonding* J Chem Educ, 74, 1494, 1997.
- <sup>47</sup> Reimers JR, Bacskay G, Nordholm S, *The Basics of Covalent Bonding*, J Chem. Educ, 74, 1503, 1997.
- <sup>48</sup> Rioux F, *The Covalent Bond in H<sub>2</sub>*, Chem Educator 6/5, 288-290, 2001.
- <sup>49</sup> Pinkus AG, *Magnesocene: Structure and bonding. Covalent or ionic?*, J Chem Educ, 55, 704, 1978.
- <sup>50</sup> Gilman JJ, *In Defense of the Metallic Bond*, J Chem Educ, 76, 1330, 1999.
- <sup>51</sup> Myers RT, *Physical and chemical properties and bonding of metallic elements (TE)*, J Chem Educ, 56, 712, 1979.
- <sup>52</sup> Brown ID, *The Bond Valence Model as a Tool for Teaching Inorganic Chemistry: The Ionic Model Revisited*, J Chem Educ, 77, 1070, 2000.
- <sup>53</sup> Dushman S. Elements of the quantum theory: VII. Van der Waals' forces. J Chem Educ, 1936, 13, 32.
- <sup>54</sup> Kemner E, Schepper IM, Kearley GJ, *How van der Waals bonds orient molecules in zeolites*, Chem Commun, 2466-2467, 2001.
- <sup>55</sup> Novoa JJ, Nobeli I, Grepioni F, Braga D, *Are all short O-H...O contacts hydrogen bonds? A quantitative look at the nature of O-H...O intermolecular hydrogen bonds*, New Journ Chem, 24, 1-59, 2000.
- <sup>56</sup> *Kelvin Temperature Scale*, The Columbia Encyclopedia, Sixth Edition. 2001.
- <sup>57</sup> *Boyle's law*, The Macmillan Encyclopedia 2001, Market House Books Ltd 2000.
- <sup>58</sup> Asimov I, *The Search for the Elements*, Fawcett World Library, N.Y. 1962, 64-65.
- <sup>59</sup> Andrews FC, *Gas*, Discovery Channel School, <http://www.discoveryschool.com/homeworkhelp/worldbook/atozscience/g/217780.html>, World Book Online.
- <sup>60</sup> Smith WR, Missen RW, *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*, Krieger Publishing, Malabar, Fla, 1991.
- <sup>61</sup> Kildahl NK, *Journey around a Phase Diagram*, J Chem Educ, 1994, 71, 1052.
- <sup>62</sup> Bradley D, *Critical chemistry*, New Scientist, 6th August, 1994, 143, 1937.
- <sup>63</sup> *A Simple Experiment for Demonstration of Phase Diagram of Carbon Dioxide*, J Chem Educ, 1996, 73, 837.
- <sup>64</sup> Bessonette PWR, White MA, *Realistic Thermodynamic Curves Describing a Second-Order Phase Transition*, J Chem Educ, 1999, 76, 220.
- <sup>65</sup> McCarron T, *Raoult's Law*, Chemical Engineering, 28, 1999.
- <sup>66</sup> Axente D, Abrudean M, Bâldea A, *Separarea Izotopilor <sup>15</sup>N, <sup>18</sup>O, <sup>10</sup>B, <sup>13</sup>C, prin schimb isotopic*, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 1994.
- <sup>67</sup> Chung TJ, Hoffman GW, Eissenthal KB, Chem Phys Lett, 1974, 25, 201.
- <sup>68</sup> Canagaratna SG, *The definition of the rate of a chemical reaction (TE)*, J Chem Educ, 1973, 50, 200.
- <sup>69</sup> Chesick J, *Interactive program system for integration of reaction rate equations (CS)*, J Chem Educ, 1988, 65, 599.
- <sup>70</sup> *Chemistry Time: Factors Affecting the Rate of a Chemical Reaction*, J Chem Educ, 1998, 75, 1120A.
- <sup>71</sup> Boring WC, McMillan ET, *A safe and simple demonstration of the effect of temperature on reaction rate*, J Chem Educ, 1983, 60, 414.
- <sup>72</sup> Leenson IA, *Old Rule of Thumb and the Arrhenius Equation*, J Chem Educ, 1999, 76, 1459.
- <sup>73</sup> Laidler KJ, *The development of the Arrhenius equation*, J Chem Educ, 1984, 61, 494.
- <sup>74</sup> Houser JJ, *Estimation of A° in reaction-rate studies (CS)*, J Chem Educ, 1982, 59, 776.
- <sup>75</sup> Ball DW, *Kinetics of Consecutive Reactions: First Reaction, First-Order; Second Reaction, Zero Order*, J Chem Educ, 1998, 75, 917.
- <sup>76</sup> Kay G, *Bateman Equations Simplified for Computer Usage*, J Chem Educ, 1988, 65, 970.
- <sup>77</sup> Benson SW, *Kinetics of Consecutive Reactions*, J Chem Phys, 1952, 20, 1605.
- <sup>78</sup> Lysenko A, Plyrusnin VG, Zhur Fiz Khim, 1958, 32, 1074.
- <sup>79</sup> Bobacka J, *Potential Stability of All-Solid-State Ion-Selective Electrodes Using Conducting Polymers as Ion-to-Electron Transducers*, Anal Chem, 4932-4937, 71, 21.
- <sup>80</sup> Balnois E, Wilkinson KJ, Lead JR, Buffle J, *Atomic Force Microscopy of Humic Substances: Effects of pH and Ionic Strength*, Environ Sci Technol, 3911-3917, 33, 21.
- <sup>81</sup> Jäntschi L, Ungureșan ML, *Chimie Fizică. CINETICĂ ȘI DINAMICĂ MOLECULARĂ*, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca, 159, 2001.
- <sup>82</sup> Canty AJ, Canty CD, *Copper in apple ash glazes for ceramics: An example of environmental chemistry*

- 
- and chemistry for potters, *J Chem Educ*, 58, 448, 1981.
- <sup>83</sup> Kingsbury PC, *Ceramics and chemistry*, *J Chem Educ*, 795, 9, 1932.
- <sup>84</sup> Christ M, Thurn G, Weinmann M, Bill J, Aldinger F, *High-Temperature Mechanical Properties of Si-B-C-N-Precursor-Derived Amorphous Ceramics and the Applicability of Deformation Models Developed for Metallic Glasses*, *J Am Ceram Soc*, 83(12), 3025-3032, 2000.
- <sup>85</sup> Cava RJ, *Oxide Superconductors*, *J Am Ceram Soc*, 83(1), 5-28, 2000.
- <sup>86</sup> Tatnall RF, *General Electric's Insulator Department*, *Ceramic Age*, 81, 9, 28, 1965.
- <sup>87</sup> Adler SB, *Chemical Expansivity of Electrochemical Ceramics*, *J Am Ceram Soc*, 84(9), 2117-2119, 2001.
- <sup>88</sup> Clarck CHW, *Semi-Conducting Glaze on High Voltage Insulators*, *Electric Revue*, 174, 740, 1964.
- <sup>89</sup> McQuarrie M, *BaTiO<sub>3</sub> and Other Ferroelectrics*, *J Am Ceram Soc*, 34, 225, 226, 295, 328, 1965.
- <sup>90</sup> von Kippel AR, *Dielectrics and Waves*, Wiley, New York, 1954.
- <sup>91</sup> Roth BS, *Classification of Perovskite and Other ABO<sub>3</sub>-type Compounds*, *J Res Natl Bur Std*, 58, 75, 1957.
- <sup>92</sup> Rooksby HP, White AD, Langston SA, *Perovskite-type Rare Earth, Niobates, and Tantalates*, *J Am Ceram Soc*, 48, 447, 1965.
- <sup>93</sup> Kiss K, *Ferroelectrics of Ultrafine Particle Size: I, Synthesis of Titanate Powders of Ultrafine particle Size*, *J Am Ceram Soc*, 49(6), 295, 1995.
- <sup>94</sup> Hyatt EP, Laird HR, *Dielectric Body Improvement*, *Am Ceram Age*, 82(9), 42, 1966.
- <sup>95</sup> Gallagher PK, Schrey F, DiMarcello FV, *Preparation of Semiconducting Titanates by Chemical methods*, *J Am Ceram Soc*, 46(8), 359, 1963.
- <sup>96</sup> Schwartz B, Wilcox DL, *Laminated Ceramics*, *Ceram Age*, 83, 40, 1967.
- <sup>97</sup> Deri M, *Ferroelectric Ceramics*, Maclaren, London, 1965.
- <sup>98</sup> Commereuc S, *Magnetism and Superconductivity in RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C Compounds (R = Rare-earth and Y)*, *Aust J Phys*, 50(6), 2000.
- <sup>99</sup> Lewis TW, Wallace GG, *Communicative Polymers: The Basis for Development of Intelligent Material*, *J Chem Educ*, 74, 703, 1997.
- <sup>100</sup> Faesh DL, West RG, *Square-loop Ferrites for Logic Application*, *J Am Ceram Soc*, 47, 395, 1964.
- <sup>101</sup> Shafer NW, McGuire TR, *Suits J. C., Europium Orthosilicate, a New transparent Ferromagnet*, *Phys Rev Lett*, 11(6), 251, 1963.
- <sup>102</sup> Sadik OA, Brenda S, Joasil P, *Ab Initio Theory of Magnetic Correlations in Itinerant Magnets*, *Aust J Phys*, 50(6), 2000.
- <sup>103</sup> Burke, JAJr, *A simple, effective demonstration of magnetic properties of materials*, *J Chem Educ*, 49, 568, 1972.
- <sup>104</sup> Jackson H, *Kilns for the Manufacture of Ferrites*, *Proc Brit Ceram Soc*, 43(2), 1964.
- <sup>105</sup> Geller RF, *A Resistance Furnace with Some Preliminary Results Up to 2000°C*, *Natl Bur Std J Res Paper* 1443, 27, 555, 1941.
- <sup>106</sup> Rothwell E, *Theoria heating Elements*, *J Sci Instr*, 38, 191, 1961.
- <sup>107</sup> Philips Electrical Industries Ltd, *Refractory Ceramic Body*, British Patent No. 919, 373, Feb. 27, 1963.
- <sup>108</sup> Heywang W, *Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate*, *J Am Ceram Soc*, 47, 484, 1964.
- <sup>109</sup> Brauer H, Fenner E, *The Cold Conductor - A Ceramic Having a High Positive Temperature Coefficient of Resistivity*, *Keram Z*, 16(12), 766, 1964.
- <sup>110</sup> Macheney JB, Potter JF, *Factors and Mechanisms Affecting the Positive Temperature Coefficient of Resistivity of Barium Titanate*, *J Am Ceram Soc*, 48, 81, 1965.
- <sup>111</sup> Teuschler HJ, Werner I, *The Mineralogical – Petrographical Structure of Titanium – Spinel Resistances*, *Silikat Tech*, 14(7), 199, 1963.
- <sup>112</sup> Rosenthal - Isolatoren, *Electrical Resistor*, British Patent No. 931, 204, July 10, 1963.
- <sup>113</sup> Bautsch HJ, Werner W, *The Mineralogical – Petrographical Structure of Titanium Spinel Resistances*, *Silikat Tech*, 14(7), 203, 1963.
- <sup>114</sup> Haertling GH, *Grain Growth and Densification of Hot – pressed Lead Zirconate – Titanate Ceramics Containing Bismuth*, *J Am Ceram Soc*, 49(3), 113, 1966.
- <sup>115</sup> Brown CS, *Piezo-electric Materials*, *Proc Inst Elect Engrs (London)*, Pt B, 109, 99, 1962.
- <sup>116</sup> Smoke EJ, Bersch CF, *Radome Research Yields Unique Approaches*, *Ceram Age*, 81(4), 102, 1965.
- <sup>117</sup> Mayhall J. O., Hallse R. L., *Precision Casting Fused Silica Radomes*, *Ceram. Age*, 82(10), 46, 1966.
- <sup>118</sup> Hall RC, *Strengthening Ceramic Materials*, *Am Ceram Soc Bull*, 47, 251, 1968.
- <sup>119</sup> *Ceramic Micro-circuits Made by the Thousands*, *Ceram Ind*, 85(5), 81, 1965.
- <sup>120</sup> Svec JJ, *Millions of Spark Plugs for Mexico*, *Ceram Ind*, 85(6), 60, 1965.
- <sup>121</sup> Riddle FH, *Ceramic Spark Plug Insulators*, *J Am Ceram Soc*, 6, 67, 1923.

- 
- <sup>122</sup> Bender BG, *Advances in Applying Circuitry to Ceramic Substrates*, Am Ceram Soc Bull, 45, 764, 1966.
- <sup>123</sup> Norton HF, *Refractories*, 4-th ed., Mc Graw - Hill, New York, 1968.
- <sup>124</sup> Whittemore, OJ, *High temperature refractories*, J Chem Educ, 31, 553, 1954.
- <sup>125</sup> Levin EM, Robbins CR, McMurdie HF, *Phase Diagrams for Ceramists*, J Am Ceram Soc, Columbus, Ohio, 1964.
- <sup>126</sup> *Refractory Ceramics for Aerospace*, Battelle Memorial Institute, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964.
- <sup>127</sup> Tamikuni K, Satoru H, Shuzo F, *Use of a Ti/C/N ceramic to promote sintering of nanoparticles of shock-synthesized superhard B/C/N with a diamond-like structure*, J Mater Chem, 1781-1782, 2001.
- <sup>128</sup> Egelstaff DA, *An introduction to the Liquid State*, London, New York, Academic Press, 1967.
- <sup>129</sup> Cuados F, Mulero A, Rubio P, *The Perturbative Theories of Fluids as a Modern Version of van der Waals Theory*, J Chem Educ, 71, 956, 1994.
- <sup>130</sup> Enskog D, *Kgl. svenska Veteask*, Akad Handl, 63, 4, 1921.
- <sup>131</sup> Yvon J, *La théorie statistique des fluides et l'équation d'état*, Hermann, Paris, 1935.
- <sup>132</sup> Kirkwood JG, Boogs EM, *Superposition approximation in kinetic model of liquids*, J Chem Phys, 10, 394, 1942.
- <sup>133</sup> Born M, Green H, *Study of Monatomic Liquids*, Proc Roy Soc Lond, A188, 10, 1946; A189, 103, 1947.
- <sup>134</sup> Kildahl NK, *Journey around a Phase Diagram*, J Chem Educ, 71, 1052, 1994.
- <sup>135</sup> Blanco LH, Romero CM, Vargas EF, *Liquid-Vapor Equilibria: Experimental Determination of the P-X Diagram for a Binary System*, Chem Educator 6/3, 180-184, 2001.
- <sup>136</sup> Bowen LH, Benevides ML, *Critical point phase separation in binary liquid mixtures (TD)*, J Chem Educ, 70, 775, 1993.
- <sup>137</sup> Georgescu L, Petrea I, Borşan D, *Fizica stării lichide*, Bucureşti, Edit. Did. Ped., 1976.
- <sup>138</sup> Beral E, Zapan M, *Chimie anorganică*, Bucureşti, Edit. Tehnică, 1977, 210.
- <sup>139</sup> Mosher MD, Saw C, *Use of Viscosity in Qualitative Analysis*, Chem Educator 5/4, 190-192, 2000.
- <sup>140</sup> Baer C, Adamus SM, *The Solubility of Ionic Solids and Molecular Liquids*, J Chem Educ, 76, 1540, 1999.
- <sup>141</sup> Frenkel J, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford, 1946.
- <sup>142</sup> Eyring H, J Chem Phys, 4, 283, 1936.
- <sup>143</sup> Eyring H, J Chem Phys, 41, 249, 1937.
- <sup>144</sup> Lennard-Jones JE, Devonshire AF, Proc Roy Soc Lond, 165, 1, 1938.
- <sup>145</sup> Barker JA, *Lattice Theories of Liquid State*, Pergamon Press, 1963.
- <sup>146</sup> Rowlinson S, *Liquids and liquid mixtures*, Butterworths, London, 1959.
- <sup>147</sup> Barker JA, Acust J Chem, 13, 187, 1960.
- <sup>148</sup> Barker JA, Proc Roy Soc Lond, A259, 442, 1961.
- <sup>149</sup> Oden L, Henderson D, J Chem Phys, 41, 3487, 1969.
- <sup>150</sup> Kirkwood I, J Chem Phys, 9, 514, 1941.
- <sup>151</sup> Utille J-P, Boutron P, *Separation of Racemic from meso-2,3-Butanediol*, Cryo, 398-402, 38(4), 1999.
- <sup>152</sup> Oleinikova M, Muraviev D, Valiente M, *Aqua-Impregnated Resins. 2. Separation of Polyvalent Metal Ions on Iminodiacetic and Polyacrylic Resins Using Bis(2-ethylhexyl) Phosphoric and Bis(2-ethylhexyl) Dithiophosphoric Acids as Organic Eluents*, Anal Chem, 4866-4873, 71(21), 1999.
- <sup>153</sup> Ishii Y, Ryan AJ, *Processing of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) with Epoxy Resin. 1. Reaction-Induced Phase Separation*, Macromolecules, 158-166, 33(1), 2000.
- <sup>154</sup> Bond TC, Bussemer M, Wehner B, Keller S, Charlson RJ, Heintzenberg J, *Light Absorption by Primary Particle Emissions from a Lignite Burning Plant*, Environ Sci Technol, 3887-3891, 33(21), 1999.
- <sup>155</sup> Gallego-Juárez JA, Riera-Franco De Sarabia E, Rodríguez-Corral G, Hoffmann TL, Gálvez-Moraleda JC, Rodríguez-Maroto JJ, Gómez-Moreno FJ, Bahillo-Ruiz A, Martín-Espigares M, Acha M, *Application of Acoustic Agglomeration to Reduce Fine Particle Emissions from Coal Combustion Plants*, Environ Sci Technol, 3843-3849, 33(21), 1999.