

544  
v60

RODICA VÎLCU

# TERMO- DINAMICA CHIMICĂ



J. Willard Gibbs  
1839-1903



James Thomson  
Kelvin 1824-1907



James P. Joule  
1818-89



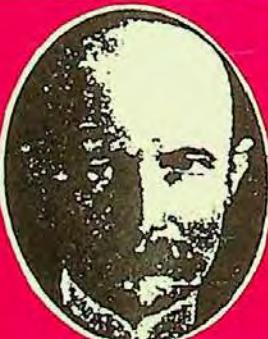
Rudolf Clausius  
1822-1888



Gustav Robert  
Kirchhoff 1824-1887



James Clark Maxwell  
1831-1879



Max Planck  
1858-1947



Walther Nernst  
1864-1941



Peter Debye  
1884-1966

# TERMODINAMICA CHIMICĂ

„SCULELE ARHITECTE” sunt de  
la mulți ani în vîrstă  
și devenit auvenit și  
cunoscut la  
tuturor lori

# TERMODINAMICA CHIMICĂ

“SCULELE ARHITECTE” sunt de  
la mulți ani în vîrstă  
și devenit auvenit și  
cunoscut la

Cu pioasă recunoștință față de marii  
arhitecți ai termodinamicii căreia i-am  
consacrat o viață în specialitate, dedi-  
că această carte noii generații de  
chimiști, tuturor celor atrași spre la-  
birintul acestui domeniu fascinant!

Prof. dr. docent ing. RODICA VÎLCU

# TERMODINAMICA CHIMICĂ

# CHIMICA



EDITURA TEHNICĂ

Bucuresti, 1994

## CUPRINSUL

<i>Introducere</i> .....	23
<b>1. NOȚIUNI FUNDAMENTALE ÎN TERMODINAMICĂ</b> .....	29
1.1. Sistem termodinamic .....	29
1.2. Funcții și variabile de stare .....	29
1.3. Proces termodinamic .....	31
1.4. Variabilele unui sistem termodinamic .....	31
1.4.1. Volumul .....	32
1.4.2. Presiunea .....	32
1.4.3. Temperatura. Prinzipiu zero al termodinamicii .....	37
1.4.3.1. Scala centigradă .....	39
1.4.3.2. Scala gazului ideal .....	39
1.4.3.3. Scala temperaturilor absolute .....	40
1.4.4. Variabila de compoziție .....	43
1.5. Căldură. Lueru mecanic .....	45
1.6. Mărimi molare parțiale .....	49
1.6.1. Proprietăți .....	50
1.6.2. Ecuații fundamentale .....	51
1.6.3. Metode de determinare .....	55
1.6.4. Mărimi molare parțiale și mărimi aparente .....	58
<i>Bibliografie</i> .....	61
<b>2. PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII</b> .....	63
2.1. Formulare. Conținut .....	63
2.2. Energia internă .....	64
2.2.1. Evaluarea energiei interne din teoria relativității .....	66
2.2.2. Parametrii asociați energiei interne .....	67
2.2.3. Variația energiei interne în transformări termodinamice .....	67
2.2.4. Energia internă în reacțiile chimice .....	68
2.2.5. Semnificația derivatelor parțiale ale energiei interne .....	70
2.3. Entalpia .....	71
2.3.1. Semnificația derivatelor parțiale ale entalpiei .....	72
2.4. Capacități calorice la volum constant și la presiune constantă. Călduri de reacție. Călduri latente de expansiune și de comprimare .....	74

2.5. Interpretarea statistică a principiului I .....	76
2.6. Formularea statistică a energiei interne și a entalpiei .....	77
2.7. Formulări particulare ale principiului I .....	78
2.7.1. Transformarea politropă .....	79
2.7.2. Transformarea adiabată .....	81
2.7.3. Transformarea izotermă ( $T=const.$ ) .....	82
2.7.4. Relațiile dintre transformările politrope, adiabate și izotermă .....	83
2.7.5. Procese izocore și izobare .....	85
Bibliografie .....	87
<b>3. CAPACITĂȚI CALORICE .....</b>	<b>88</b>
3.1. Definiții. Generalități .....	88
3.2. Capacități calorice ale gazelor formulate după principiile mecanicii statistice clasice și cuantice .....	89
3.3. Capacități calorice ale lichidelor .....	95
3.4. Capacități calorice ale solidelor .....	98
3.4.1. Teorii bazate pe mecanica statistică clasică .....	98
3.4.2. Teoria Einstein .....	99
3.4.3. Teoria Debye .....	100
3.4.4. Completări ale teoriilor capacităților calorice ale solidelor .....	101
3.5. Capacități calorice ale soluțiilor .....	105
3.5.1. Capacități calorice molare parțiale .....	105
3.5.2. Capacități calorice molare parțiale relative și aparente .....	105
3.5.3. Capacități calorice în soluții de electrolizi .....	107
3.5.4. Variațaii capacității calorice molare parțiale cu parametrii de stare .....	110
Bibliografie .....	113
<b>4. SCHIMBĂRI ENERGETICE ÎN TRANSFORMĂRI FIZICE .....</b>	<b>114</b>
4.1. Efectul termic în expansiunea liberă (Joule-Thomson) .....	114
4.2. Efecte termice în schimbări de stare (schimbări de stare de agregare, modificări cristaline, transformări allotrope) .....	117
4.3. Efecte termice asociate dizolvării .....	118
4.3.1. Dizolvarea solidelor în lichide .....	118
4.3.2. Efectele termice diferențiale în corelație cu căldura integrală de dizolvare .....	121
4.3.3. Dizolvarea gazelor în lichide .....	123
4.4. Efecte termice de diluare .....	125
4.5. Efecte termice în fenomenul de amestecare .....	126
4.6. Entalpii molare parțiale relative .....	131
Bibliografie .....	134
<b>5. TERMOCHIMIA .....</b>	<b>135</b>
5.1. Definiții și convenții .....	135
5.2. Legile termochimiei .....	137
5.2.1. Legea Lavoisier-Laplace .....	138
5.2.2. Legea Hess .....	138
5.2.3. Legea Kirchhoff .....	139
5.3. Variația căldurii de reacție cu presiunea .....	142
5.4. Călduri de reacție .....	143
5.4.1. Călduri de formare .....	143

5.4.2. Călduri de combustie .....	144
5.4.3. Alte tipuri de efecte termice asociate reacțiilor .....	147
5.5. Termocinetica .....	148
5.6. Călduri de reacție și afinitate chimică .....	158
5.7. Călduri de formare și energii de legătură .....	158
Bibliografie .....	165
<b>6. PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII .....</b>	<b>167</b>
6.1. Utilitate .....	167
6.2. Enunțurile principiului II al termodinamicii .....	168
6.3. Principiul II în procese reversibile .....	175
6.4. Principiul II în procese ireversibile .....	178
6.5. Formularea locală a principiului II .....	181
6.6. Domenii de aplicare .....	183
<b>7. ENTROPIA .....</b>	<b>185</b>
7.1. Entropia gazului ideal .....	185
7.2. Entropie și probabilitate termodinamică .....	186
7.3. Entropie și informație .....	188
7.4. Formularea statistică a entropiei .....	189
7.4.1. Entropia gazului ideal monoatomic .....	191
7.4.2. Entropia gazului ideal poliatomic .....	192
7.5. Semnificația cinetico-moleculară a entropiei .....	194
7.6. Variația entropiei cu parametrii asociați .....	196
7.7. Entropia de amestecare în gaze ideale .....	198
7.8. Entropia asociată unei reacții chimice .....	201
7.9. Producere de entropie, viteză de reacție și afinitate chimică .....	201
7.10. Ecuatii termice de stare. Aplicații .....	205
Bibliografie (Capitolele 6 și 7) .....	207
<b>8. POTENȚIALE TERMODINAMICE .....</b>	<b>208</b>
8.1. Potențiale termodinamice și afinitatea chimică. Criterii generale de echilibru și de selecție ale proceselor fizice și chimice .....	208
8.2. Variația potențialelor termodinamice cu variabilele de stare .....	211
8.3. Ecuatii statistice ale energiilor libere .....	217
8.4. Ecuatiile Gibbs-Helmholtz .....	218
8.5. Variația afinității chimice cu parametrii de stare .....	220
8.6. Potențiale chimice .....	222
8.6.1. Potențialul chimic și potențialele termodinamice .....	223
8.6.2. Potențialul chimic și mărimele molare parțiale în amestecuri de gaze ideale .....	225
8.6.3. Potențiale chimice în lichide și solide .....	227
<b>9. ECHILIBRUL CHIMIC ÎN GAZE IDEALE .....</b>	<b>229</b>
9.1. Legea acțiunii maselor .....	229
9.2. Relații între diferite formulări ale constantelor de echilibru .....	233
9.3. Deplasarea echilibrului cu parametrii de stare .....	234
9.4. Conversia de echilibru .....	238
9.5. Echilibrul chimic în gaze perfecte din date statistice .....	248
9.6. Funcții de energie liberă și constanta de echilibru .....	259

9.7. Echilibrul chimic în sisteme cu mai multe reacții chimice independente (Echilibre simultane) .....	263
9.7.1. Formule atomice brute. Substanțe reprezentate vectorial. Reacții chimice .....	264
9.7.2. Reacții independente. Sisteme de reacții .....	268
9.7.3. Reacții independente între substanțe date .....	271
9.7.4. Gradul de avansare al reacției. Variația compoziției .....	274
9.7.5. Conservarea masei și ecuațiile bilanțului de masă în sisteme închise .....	280
9.7.6. Condiții de echilibru pentru sisteme închise .....	281
9.7.7. Metode de determinare a compoziției la echilibru .....	285
9.7.8. Alte aspecte ale calculelor echilibrului chimic .....	300
Bibliografie (Capitolele 8 și 9) .....	302
<b>10. PRINCIPIUL III AL TERMODINAMICII .....</b>	304
10.1. Conținut. Enunțuri .....	304
10.2. Domenii de aplicare .....	310
10.3. Calculul valorilor absolute ale entropiei. Constante de echilibru din date de entropii normale .....	316
10.4. Metode aproximative pentru calculul entropiei .....	323
10.5. Caracterizarea unui echilibru chimic prin metoda constantelor chimice .....	326
10.5.1. Constanta chimică dedusă dintr-un echilibru de sublimare .....	329
10.5.2. Constanta chimică din ecuații statistice .....	329
10.6. Calculul aproximativ al constantelor de echilibru .....	330
Bibliografie .....	333
<b>11. INTRODUCERE ÎN TERMODINAMICA PROCESELOR IREVERSIBILE .....</b>	334
11.1. Noțiuni generale .....	334
11.2. Exprimarea legilor de conservare ale masei, impulsului și energiei în formă locală .....	335
11.3. Sursă de entropie. Fluxuri și forțe termodinamice .....	340
11.4. Ecuații fenomenologice .....	345
11.4.1. Prințipiu de simetrie a lui Curie .....	343
11.4.2. Relațiile de reciprocitate ale lui Onsager și principiul reversibilității microscopice .....	344
11.4.3. Teorema producției minime de entropie .....	345
11.4.4. Criteriul general de evoluție .....	346
11.4.5. Criteriul de autoorganizare .....	346
11.5. Aplicații ale termodinamicii proceselor ireversibile .....	347
11.5.1. Reacții chimice .....	347
11.5.1.1. Reacții independente .....	350
11.5.1.2. Reacții cuplate .....	351
11.5.2. Procese de relaxare .....	358
11.5.3. Fenomene de transport .....	361
11.5.3.1. Conductivitatea termică .....	362
11.5.3.2. Difuziunea .....	363
11.5.3.3. Difuziunea termică .....	366
Bibliografie .....	372
<b>12. GAZE REALE .....</b>	372
12.1. Funcții termodinamice ale gazului real .....	374
12.1.1. Gazul real singular .....	374

12.1.2. Un gaz real într-un amestec de gaze .....	376
12.1.3. Variația coeficientului de activitate cu parametrii de stare .....	379
12.1.4. Variația fugacității cu parametrii de stare .....	381
12.2. Echilibrul chimic în gaze reale .....	383
12.3. Funcții termodinamice ale gazului real, din ecuații de stare .....	385
12.3.1. Mărimi termodinamice ale unui gaz real, din ecuația cu coeficienți viriali .....	385
12.3.2. Mărimi termodinamice ale unui gaz real, din ecuația van der Waals .....	392
12.3.3. Mărimi termodinamice ale unui gaz real dintr-un amestec, din ecuația cu coeficienți viriali .....	394
12.3.4. Mărimi termodinamice ale unui gaz real dintr-un amestec, din ecuația van der Waals .....	396
12.4. Mărimi de amestecare și de exces, din ecuația cu coeficienți viriali .....	397
12.5. Ecuatii de stare reduse .....	398
12.6. Principiul stărilor corespondente .....	400
Bibliografie .....	405
<b>13. TERMODINAMICA FENOMENOLOGICĂ A SOLUȚIILOR .....</b>	<b>407</b>
13.1. Noțiuni generale .....	407
13.2. Soluții perfecte .....	408
13.3. Soluții diluate ideale .....	410
13.4. Soluții neideale. Funcții de abatere de la idealitate .....	413
13.4.1. Potențial chimic și activitate termodinamică .....	413
13.4.2. Stări standard convenționale și stări de referință în soluții neideale .....	416
13.4.3. Relații între coeficienții de activitate ai dizolvatului dintr-o soluție ( $\gamma_s$ , $\gamma_m$ , $\gamma_c$ ) .....	420
13.4.4. Calculul coeficienților de activitate la diferite temperaturi și presiuni din valori standard .....	421
13.4.5. Ecuatia Gibbs-Duhem aplicată activităților termodinamice .....	423
13.4.6. Coeficientul osmotic .....	424
13.4.7. Funcții termodinamice de exces .....	427
13.5. Soluții cu comportare parțial ideală .....	431
13.5.1. Soluții regulare .....	431
13.5.2. Soluții atermice .....	437
13.6. Soluții asociate .....	446
13.6.1. Particularități termodinamice .....	446
13.6.2. Tipuri de asocieri .....	453
<b>14. TRATĂRI STATISTICE ALE LICHIDELORELOR ȘI SOLUȚIILOR DE NEELECTROLITI .....</b>	<b>461</b>
14.1. Metode generale de calcul ale mărimilor termodinamice în lichide .....	461
14.1.1. Funcția de distribuție radială .....	462
14.1.2. Metode de calcul pur numerice .....	464
14.1.3. Modele ale stării lichide .....	464
14.2. Teorii de rețea ale stării lichide .....	465
14.2.1. Modelul simplificat de rețea .....	465
14.2.2. Teoria Lennard-Jones și Devonshire (L.J.D.) .....	468
14.2.3. Îmbunătățiri ale teoriei Lennard-Jones și Devonshire .....	472
14.2.4. Concluzii asupra completărilor teoriei L.J.D. .....	477
14.2.5. Teoria clusterelor .....	478

14.2.6. Teoria celulară cu goluri .....	482
14.2.7. Modelul tunel .....	485
14.3. Aplicarea modelelor de rețea unor soluții de n电解质 .....	487
14.3.1. Modelul potențialului mediu .....	487
14.3.2. Teoria structurilor semnificative a lichidelor .....	498
<b>15. SOLUȚII DE ELECTROLIȚI .....</b>	<b>506</b>
15.1. Comportarea termodynamică a dizolvatului și solventului din soluție .....	506
15.2. Teorii statistice ale soluțiilor de electrolit .....	511
15.2.1. Bazele teoriei statistice Debye-Hückel .....	512
15.2.1.1. Funcții termodynamicice calculate prin teoria Debye-Hückel .....	516
15.2.2. Îmbunătățiri aduse teoriei Debye-Hückel .....	521
15.2.3. Teoria clusterelor celulare aplicată soluțiilor de electrolit .....	523
15.3. Caracterizarea fenomenologică a soluțiilor de electrolit .....	527
15.3.1. Soluții bicomponente de electrolit tari .....	527
15.3.2. Soluții multicomponente de electrolit tari .....	529
15.3.2.1. Soluții multicomponente de electrolit, diluate .....	531
15.3.2.2. Soluții multicomponente de electrolit, concentrate .....	534
15.3.3. Studiul experimental al unor soluții multicomponente de electrolit .....	542
15.4. Activități ionice individuale în soluții de electrolit .....	544
Bibliografie (Capitolele 13, 14 și 15) .....	550
<b>16. ECUAȚII GENERALE ALE SISTEMELOR ETEROGENE .....</b>	<b>554</b>
16.1. Elementele unui sistem eterogen .....	554
16.1.1. Fază .....	554
16.1.2. Constituent .....	555
16.1.3. Varianță .....	556
16.2. Stabilitatea fazelor la echilibru .....	558
16.2.1. Condiții de stabilitate termică și mecanică .....	558
16.2.1.1. Interpretarea geometrică a unor criterii de stabilitate mecanică .....	566
16.2.2. Condiții de stabilitate față de difuzie în sisteme binare. Condiții de stabilitate combinate .....	567
16.2.2.1. Interpretarea geometrică a condițiilor de stabilitate față de difuzie .....	570
16.2.3. Relații între condițiile de stabilitate mecanice și la difuzie .....	572
16.3. Stabilitate și fenomene critice. Sisteme unicompONENTE .....	573
16.4. Legea fazelor .....	575
16.5. Legea de distribuție Nernst .....	578
16.6. Teoremele Gibbs-Konovalov .....	580
16.6.1. Echilibrul izobar .....	583
16.6.2. Echilibrul izoterm .....	584
16.6.3. Ecuația Clausius-Clapeyron generalizată .....	584
16.7. Echilibrul chimic în sisteme eterogene .....	585
<b>17. TRANSFORMĂRI DE FAZĂ .....</b>	<b>590</b>
17.1. Caracterizarea generală a transformărilor de fază după ordinul lor .....	590
17.2. Echilibre fizice în sisteme unicompONENTE. Generalități .....	592
17.2.1. Alotropie cristalină .....	597
17.2.2. Mezomorfism .....	599

17.3. Echilibre izoterme lichid-vapori în sisteme cu doi compoziții miscibili în orice proporție .....	600
17.3.1. Legea Raoult .....	600
17.3.2. Legea Henry .....	602
17.3.3. Echilibre lichid-vapori în soluții neideale. Coeficienți de activitate .....	608
17.3.4. Criterii de consistență ale datelor de echilibru lichid-vapori .....	611
17.3.5. Corelarea coeficienților de activitate cu compozitia .....	613
17.3.6. Distilarea izotermă .....	617
17.4. Echilibre izobare lichid-vapori în sisteme cu doi compoziții miscibili în orice proporție .....	621
17.4.1. Eboliometrie în soluții ideale și neideale. Coeficienți de activitate .....	621
17.4.2. Distilarea izobară. Ecuațiile van Laar .....	626
17.4.3. Ecuația Duhem-Margules .....	631
17.5. Echilibre izoterme și izobare lichid-vapori cu formare de azeotropi .....	634
17.6. Dependența dintre compozitia vaporilor și compozitia lichidului .....	637
17.7. Echilibre izobare și izoterme lichid-vapori în sisteme cu doi compoziții nemiscibili în fază lichidă .....	638
17.8. Echilibre izobare și izoterme lichid-vapori în sisteme cu doi compoziții parțial miscibili .....	641
17.9. Echilibre lichid-lichid .....	644
17.9.1. Presiunea osmotică în sisteme ideale și neideale. Activitatea termo-dinamică .....	647
17.10. Echilibre solid-gaz .....	650
17.11. Echilibre lichid-solid în sisteme bicomponente .....	651
17.11.1. Serie continuă de cristale mixte. Ecuațiile van Laar .....	651
17.11.2. Echilibre lichid-solid cu eutectic. Ecuațiile curbelor de cristalizare Schröder-van Laar .....	656
17.11.2.1. Regula pirghiilor .....	660
17.11.2.2. Influența presiunii asupra punctului eutectic .....	661
17.11.2.3. Solubilitatea unui component în soluție .....	663
17.11.3. Criometrie în sisteme binare ideale și neideale. Coeficienți de activitate .....	664
17.11.4. Echilibre lichid-solid cu lacune de miscibilitate în seria cristalelor mixte .....	667
17.12. Compuși de adiție .....	671
17.13. Echilibre de fază în sisteme tricomponente. Generalități .....	679
17.13.1. Echilibre lichid-lichid cu o pereche de lichide parțial miscibile .....	680
17.13.2. Echilibre lichid-vapori .....	683
17.13.3. Echilibre lichid-solid .....	688
17.14. Transformări de fază de ordinul II .....	690
Bibliografie (Capitolele 16 și 17) .....	694
ANEXA I Suplimente de calcul la capitolul 6 .....	696
ANEXA II Complemente de termodinamică statistică .....	698
II.1. Noțiuni fundamentale în mecanica statistică, clasică și cuantică .....	698
II.2. Grade de libertate ale particulelor .....	700
II.3. Forma canonica a ecuațiilor de mișcare. Lega conservării energiei. Teorema Liouville .....	701
II.4. Ansambluri statistice .....	703
II.5. Probabilitate termodinamică. Legile de repartitione .....	703
II.6. Principiul echipartiției energiei .....	709

<b>II.7. Sume de stare .....</b>	<b>71</b>
<b>II.7.1. Suma de stare de translație .....</b>	<b>71</b>
<b>II.7.2. Suma de stare de rotație .....</b>	<b>71</b>
<b>II.7.3. Suma de stare de vibrație .....</b>	<b>71</b>
<b>II.7.4. Suma de stare nucleară .....</b>	<b>72</b>
<b>II.7.5. Suma de stare electronică .....</b>	<b>72</b>
<b>II.7.6. Suma de stare completă a moleculei. Suma de stare configurațională .....</b>	<b>72</b>
<b>II.8. Entropia comună .....</b>	<b>72</b>
<b>II.9. Funcția de partișie macrocanonică .....</b>	<b>72</b>
<b>Bibliografie .....</b>	<b>72</b>
<b>ANEXA III. Suplimente de calcul la capitolul 11 .....</b>	<b>72</b>
<b>III.1. Vectori .....</b>	<b>72</b>
<b>III.2. Tensori .....</b>	<b>73</b>
<b>III.3. Matrice .....</b>	<b>73</b>
<b>Bibliografie .....</b>	<b>73</b>
<b>Index .....</b>	<b>73</b>

**Lei 6950**

În nouă ediție actualizată a cărții de "Termodinamică chimică" s-au adus completări substanțiale de conținut, respectându-se rigoarea și unitatea tratării, structurată după un plan echilibrat și prezentată într-o formă concisă, în raport cu volumul bogat de informații științifice. Numeroasele elemente noi s-au incadrat cu grijă în expunere, pentru a-i menține coerența și claritatea.

Alături de termodinamica chimică fenomenologică a proceselor de echilibru, cartea conține bazele tratării fenomenelor în evoluție. Noțiunile fenomenologice sunt fundamentate consecvent prin calcule de termodinamică statistică, iar elementele de mecanică statistică necesare expunerii sunt conținute într-una din anexele cărții.



*Robert Boyle*  
1627-1691



*Benjamin Thompson Count  
Rumford* 1753-1814



*Nicolas Léonard  
Sadi Carnot* 1796-1832



*Heike Kamerlingh Onnes*  
1853-1926



*Constantin Carathéodory*  
1873-1950



*Albert Einstein*  
1879-1955



*F. E. Simon*  
1893-1956



**Editura Tehnică**

**ISBN 973-31-0532-5**