

Univ."Al.I.Cuza" Iasi
Facultatea de Chimie

**Programa Analitică
la disciplina Termodinamică Chimică,**

Cod CF2304

Nr. credite: 5

Nr. ore curs: 42

Nr. ore laborator-seminar:28

Anul I, sem II, 2008/2009

Obiectivele cursului

Termodinamica Chimică reprezintă unul dintre capitolele fundamentale ale Chimiei fizice ce stă la baza pregătirii teoretice și practice ale studenților de la Facultatea de chimie. Toate reacțiile chimice sînt mai întîi studiate d.p.d.v. termodinamic pentru a determina posibilitatea de realizare a acestora. De asemenea, termodinamica fizica permite studiul fenomenelor izoterme, izobare, izocore și adiabatică extrem de importante pentru proiectarea reactoarelor chimice și a compresoarelor necesare realizării reacțiilor la presiuni înalte. Un alt capitol important este studiul echilibrului chimic. Acest studiu permite calculul teoretic al compoziției unui sistem reactant la starea de echilibru și influența temperaturii asupra echilibrului.

Continutul cursului:

INTRODUCERE 1

Noțiunea de sistem termodinamic

1. STAREA GAZOASĂ

1.1 Gazele perfecte. Condiția $l \gg \lambda_B$

1.2 Ecuația de stare a gazelor perfecte

1.3 Amestecuri de gaze perfecte. Legea lui Dalton și Amagat

1.4. Gazele reale. Condiția $l \leq \lambda_B$

1.5 Ecuația de stare a gazelor reale. Ecuația lui van der Waals

1.6 Parametrii critici T_c , p_c și V_{mc}

2. VARIABILE DE STARE

2.1. Definiții și clasificare

2.2 Proprietățile funcțiilor de stare

2.3 Variabile extensive și intensive. Funcții omogene de ordinul I și zero

2.4 Derivări parțiale molare

2.5 Studiul variabilelor extensive și intensive în sisteme în care au loc reacții chimice

2.6 Sisteme cu o singură reacție. Avansarea reacției, ξ

4. PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII (PRINCIPIUL CONSERVĂRII ENERGIEI)

4.1 Energia, lucrul de proces și căldura

4.1.1 Modificarea energiei prin schimb de lucru mecanic

4.1.2. Modificarea energiei sistemului prin schimb de căldură

4.2 Echivalența dintre lucru și căldură. Echivalentul mecanic al caloriei

4.3 Energia internă. Ecuații de definiție

4.4 Variația energiei interne cu parametrii T , V și ξ

Efectul termic diferențial și integral

- 4.5 Entalpia. Ecuații de definiție
- 4.6 Variația entalpiei cu variabilele T, p [și ξ]
- 4.7 Relații între C_{mp}^0 și C_{mv}^0 , respectiv $\Delta_r H_{T,p}$ și $\Delta_r U_{T,v}$
- 4.8 Variația capacității calorice cu temperatura
- 4.8.1 Metode de evaluare a coeficienților din ecuația polinomială pentru C_{mp}^0
- 4.9 Aplicații ale principiului I al termodinamicii în procese fizice
- 4.9.1 Transformarea izotermă
- 4.9.2 Transformarea izocoră
- 4.9.3 Transformarea izobară
- 4.9.4 Transformarea adiabatică

5. TERMOCHIMIA.

- 5.1 Starea standard. Efectul termic standard
- 5.2 Entalpia de formare standard
- 5.2.1 Entalpia de formare a compușilor ionici solizi. Ciclul Haber-Born
- 5.2.2 Entalpia de formare a compușilor în soluție
- 5.2.3 Entalpia de formare a ionilor independenți în soluție
- 5.2.4 Entalpia de hidratare a ionilor independenți
- 5.3 Entalpia de combustie standard
- 5.4 Legea lui Hess
- 5.5 Ecuația lui Kirchhoff. Dependența efectului termic de reacție de temperatură
- 5.6. Calculul efectelor termice standard de reacție din entalpii de formare, de combustie și energii de legătură
- 5.7 Efecte termice de dizolvare și de diluare
- 5.7.1. Aspecte energetice calitative
- 5.7.2. Efectul termic integral de dizolvare
- 5.7.3. Efectul termic diferențial de diluare și diferențial de dizolvare
- 5.7.4. Efectul termic integral de diluare

6. PRINCIPIUL DOI AL TERMODINAMICII (PRINCIPIUL CREȘTERII ENTROPIEI)

- 6.1 Transformări reversibile și ireversibile
- 6.1.1. Destinderea și comprimarea izotermă ca două procese reversibile
- 6.2. Ciclul Carnot
- 6.3. Entropia
- 6.3.1. Variația entropiei în transformări ireversibile
- 6.3.2. Ecuația de bilanș a entropiei
- 6.3.3. Variația entropiei în procese fizice reversibile
- 6.3.3.a Variația entropiei cu temperatura
- 6.3.3.b. Variația entropiei în tranziții de fază
- 6.3.3.c. Variația entropiei în procesul de destindere și comprimare a unui gaz perfect
- 6.3.3.d. Interpretarea moleculară a creșterii entropiei în procesul de destindere izotermă
- 6.3.6. Interpretarea statistică a entropiei
- 6.3.6.1. Ecuația entropiei configuraționale a lui Boltzmann
- 6.3.7. Postulatul lui Planck (Principiul III al termodinamicii). Determinarea valorii absolute a entropiei
- 6.3.7.1. Entropia de formare standard
- 6.3.7.2. Variația entropiei în sisteme cu reacții chimice
- 6.3.8. Legea de distribuție a lui Boltzmann.

7. POTENȚIALE TERMODINAMICE

- 7.1. Noțiunea de potențial
- 7.2. Potențialele Helmholtz și Gibbs
- 7.2.1. Interpretarea fizică a energiei libere Helmholtz și Gibbs
- 7.2.2. Variația energiei libere Gibbs cu temperatura
- 7.2.3. Variația energiei libere Helmholtz și Gibbs în sisteme chimice

- 7.2.4. Varia]ia energiei libere Gibbs `n condi]ii standard
- 7.2.4.1. Energia liber\ Gibbs de formare standard
- 7.2.4.2. Energia liber\ Gibbs de formare a ionilor
- 7.2.5. Analiza entropic\ a varia]iei energiei libere Gibbs
- 7.3. Produc]ia de entropie [i afinitatea chimic\
- 7.4. Afinitatea [i poten]ialele termodinamice
- 7.5. Dependen]a energiei libere Gibbs de temperatur\

8. POTEN]IALE CHIMICE

- 8.1. Ecua]iile lui Gibbs
- 8.2. Exprimarea poten]ialului chimic `n func]ie de compozi]ia sistemului
 - 8.2.1. Expresia poten]ialului chimic `n sisteme gazoase perfecte
 - 8.2.2. Starea de referin]\
 - 8.2.3. Expresia poten]ialului chimic `n sisteme gazoase reale. Fugacitatea
Expresia poten]ialului chimic `n amestecuri de gaze reale
 - 8.2.4. Expresia poten]ialului chimic `n cazul fazelor condensate. Activitatea
 - 8.2.4.1. Solu]ii. Solu]ii ideale. Solu]ii reale
Sistemul de referin]\ nesimetric
Sistemul de referin]\ simetric
- 8.3. Func]ii termodinamice de amestecare [i de exces
 - 8.3.1. Func]ii termodinamice de amestecare
 - 8.3.1.1. Func]ii termodinamice de amestecare la solu]ii perfecte
 - 8.3.1.2. Func]ii de amestecare la solu]ii reale
 - 8.3.2. Func]ii termodinamice de exces

9. ECHILIBRUL ~N SISTEME FIZICE

- 9.1. Condi]ia de echilibru `ntre faze
- 9.2. Legea fazelor a lui Gibbs
- 9.3. Echilibrul `ntre faze `n sisteme monocomponente
 - 9.3.1. Sisteme cu o singur\ faz\
 - 9.3.2. Sisteme cu dou\ faze
 - 9.3.3. Sisteme cu trei faze
- 9.4. Ecua]ia lui Clausius-Clapeyron
 - 9.4.1. Curba de echilibru L-V pentru sisteme monocomponente
 - 9.4.2. Echilibrul solid-vapori (S-V)
 - 9.4.43 Echilibrul solid-lichid (S-L)
- 9.5. Echilibrul de faz\ `n sisteme bicomponente
 - 9.5.1. Presiunea de vapori a solu]iilor perfecte. Legea lui Raoult
 - 9.5.2. Legea lui Raoult [i Henry pentru solu]ii ideale.
 - 9.5.3. Presiunea de vapori a solu]iilor lichide reale
 - 9.5.4. Echilibrul L-V la lichide miscibile `n orice propor]ie
 - 9.5.4.a. Diagrama $p\#f(x,y)$ la $T\#const$
 - 9.5.4.b. Diagrama $T\#f(x,y)$ la $p\#const$
 - 9.5.4.c. Diagrama $y\#f(x)$ la $p\#const$
 - 9.5.4.1. Amestecuri azeotrope. Regulile lui Gibbs-Konovalov
 - 9.5.5. Termodinamica lichidelor par]ial miscibile, par]ial miscibile și nemiscibile
 - 9.5.5.1. Echilibrul L-V la lichide par]ial miscibile
 - 9.5.5.1.a. Diagrama $p\#f(x)$ la $T\#const$
 - 9.5.5.1.b. Diagrama $T\#f(x)$ la $p\#const$
 - 9.5.5.2. Influen]a temperaturii asupra miscibilit]ii celor dou\ faze
- 9.5.6. Sisteme cu lichide nemiscibile. Antrenarea cu vapori
- 9.6. Solubilitatea gazelor `n lichide
 - Coeficientul de absorb]ie Bunsen, α
 - Coeficientul de absorb]ie Ostwald, β
- 9.7. Echilibrul solu]ie diluat\ -solvent (solvitul nevolatil)
 - Propriet]i coligative

- 9.7.1. Creșterea temperaturii de fierbere a soluțiilor. Ebullioscopia
- 9.7.2. Scăderea temperaturii de congelare a soluțiilor. Crioscopia
- 9.7.3. Presiunea osmotică
 - 9.7.3.1. Membrani coligative
- 9.9. Echilibrul de fază în sisteme ternare
 - Triunghiul Gibbs-Rozeboom
- 9.9.1. Sisteme ternare cu lichide parțial miscibile
- 9.9.2. Legea de distribuție a lui Nernst
- 9.9.3. Ecuația de optimizare a extracției

10. ECHILIBRUL CHIMIC

- 10.1 Echilibrul chimic în sisteme cu o singură reacție chimică
 - 10.1.1 Generalități
 - 10.1.2. Legea acțiunii maselor. Constanta de echilibru a reacțiilor în fază lichidă
 - 10.1.3. Profilul energiei Gibbs funcție de avansarea reacției
 - Reacții reversibile, inversabile și ireversibile
 - 10.1.3a Principiul reversibilității microscopice
 - 10.1.4. Expresii ale constantei de echilibru în faza lichidă și gazoasă
 - 10.1.5. Calculul constantei de echilibru. Compoziția de echilibru
 - 10.1.6. Izoterma de reacție van't Hoff
 - 10.1.7. Izobara de reacție van't Hoff. Influența temperaturii asupra constantei de echilibru
 - 10.1.8. Influența presiunii asupra constantei de echilibru
 - 10.1.9. Influența gazului inert asupra echilibrului
 - 10.1.10. Echilibrul chimic în sisteme heterogene

11. ECHILIBRUL CHIMIC IN SISTEME CU REACTII SIMULTANE

- 11.1. Reacții chimice liniar dependente
 - 11.1.2. Matricea coeficienților stoechiometrici [și matricea atomică]
 - 11.1.3. Obținerea matricei stoechiometrice
- 11.2. Calculul compoziției de echilibru în sisteme cu reacții simultane

Bibliografie

1. I. Prigogine and R. Defay Chemical Thermodynamics, Longmans, 1954
2. P. Glandsdorff and I. Prigogine Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley Interscience, 1978
3. S. I. Sandler Chemical and Engineering Thermodynamics, John Wiley & Sons, 1989
4. E. N. Yeregin Fundamentals of Chemical Thermodynamics, Mir Publishers, Moscow, 1986
5. V. A. Kirilin, V. V. Sychev and A. E. Scheindlin Engineering Thermodynamics, Mir Publishers, Moscow, 1982
6. C. R. Metz Chimie Physique Cours et Problemes, McGraw - Hill, 1982
7. A. Bejan, Termodinamica Tehnica Avansata, Ed. Tehnica, 1996
8. P. W. Atkins Tratat de Chimie fizica, Ed. Tehnica, 1996
9. G. Bourceanu, Fundamentele Termodinamicii Chimice, Ed. Universitatii "Al. I. Cuza" Iași, 1998
10. G. Bourceanu, Fundamentele Termodinamicii Chimice, Ed. Universitatii "Al. I. Cuza" Iași, 2005

Lucrari practice

1. Determinarea volumului parțial molar prin metoda volumului aparent molar
2. Verificarea legii de distribuție a lui Nernst
3. Determinarea entalpiei de formare a unei substanțe din entalpii de combustie
4. Determinarea entalpiei molare de vaporizare și a entropiei molare de vaporizare
5. Echilibrul lichid - vapori în sisteme binare
6. Determinarea efectului termic al reacțiilor de neutralizare

Bibliografie

1. Victor Isac, Ana Onu, Cornelia Tudoreanu, Gheorghe Nemtoi" Chimie Fizica, Lucrari Practice"
Editura "Stiinta" Chisinau
2. C. R. Metz Chimie Phisique Cours et Problems, McGraw - Hill, 1982
3. A. Bejan, Termodinamica Tehnica Avansata, Ed. Tehnica, 1996
4. P. W. Atkins Tratat de Chimie fizica, Ed. Tehnica, 1996
5. G. Bourceanu, Fundamentele Termodinamicii Chimice, Ed. Universitatii "Al. I. Cuza" Ia[i, 1998

Titular disciplina,

Prof. dr. Gelu BOURCEANU