

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
An II, sem I, 2008/2009
Titular disciplină: Prof. dr. Gelu BOURCEANU

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 $\lambda \gg \lambda_B$
- 1.2 Ecuația de stare a gazelor perfecte
- 1.3 Amestecuri de gaze perfecte. Legea lui Dalton și Amagat
- 1.4. Gazele reale. Condiția $\lambda \leq \lambda_B$
- 1.5 Ecuația de stare a gazelor reale. Ecuația lui van der Waals
- 1.6 Parametrii critici T_c , p_c și V_{mc}
- 1.7 Calculul parametrilor critici T_c , p_c și V_{mc} și principiul stărilor corespondente.

2. VARIABLE 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 Mărimi parțial molare
- 2.5 Calculul mărimilor parțial molare
- 2.6 Studiul variabilelor extensive și intensive în sisteme în care au loc reacții chimice
- 2.7 Sisteme cu o singură reacție. Avansarea reacției, ξ

3 PRINCIPIUL ZERO AL TERMODINAMICII

- 3.1 Temperatura absolută
- 3.2 Scala temperaturii absolute

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. Ecuatii 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
 - Metoda celor mai mici pătrate
- 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
- 5.3.1 Temperatura flăcărilor
- 5.4 Legea lui Hess
- 5.5 Ecuatia 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 CREĂRII 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. Ecuatia de bilanț 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. Ecuatia entropiei a lui Boltzmann
- 6.3.6.1a Calculul constantei lui Boltzmann, k_B
- 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. Funcții de partiție

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. Variația energiei libere Gibbs în condiții standard

- 7.2.4.1. Energia liberă Gibbs de formare standard
- 7.2.4.2. Energia liberă Gibbs de formare a ionilor
- 7.2.5. Analiza entropică a variației energiei libere Gibbs
- 7.3. Producția de entropie și afinitatea chimică
- 7.4. Afinitatea și potențialele termodinamice
- 7.5. Dependența energiei libere Gibbs de temperatură

8. POTENȚIALE CHIMICE

- 8.1. Ecuațiile lui Gibbs
- 8.2. Exprimarea potențialului chimic în funcție de compoziția sistemului
 - 8.2.1. Expresia potențialului chimic în sisteme gazoase perfecte
 - 8.2.2. Starea de referință
 - 8.2.3. Expresia potențialului chimic în sisteme gazoase reale. Fugacitatea
Expresia potențialului chimic în amestecuri de gaze reale
 - 8.2.4. Expresia potențialului chimic în cazul fazelor condensate. Activitatea
 - 8.2.4.1. Soluții. Soluții ideale. Soluții reale
Sistemul de referință nesimetric
Sistemul de referință simetric
- 8.3. Funcții termodinamice de amestecare și de exces
 - 8.3.1. Funcții termodinamice de amestecare
 - 8.3.1.1. Funcții termodinamice de amestecare la soluții perfecte
 - 8.3.1.2. Funcții de amestecare la soluții reale
 - 8.3.2. Funcții termodinamice de exces

9. ECHILIBRUL ÎN SISTEME FIZICE

- 9.1. Condiția de echilibru între faze
- 9.2. Legea fazelor a lui Gibbs
- 9.3. Echilibrul între faze în sisteme monocomponente
 - 9.3.1. Sisteme cu o singură fază
 - 9.3.2. Sisteme cu două faze
 - 9.3.3. Sisteme cu trei faze
- 9.4. Ecuația lui Clausius-Clapeyron
 - 9.4.1. Curba de echilibru L-V pentru sisteme monocomponente
 - 9.4.2. Ecuații empirice ale presiunii de vapori
 - 9.4.3. Echilibrul solid-vapori (S-V)
 - 9.4.4. Echilibrul solid-lichid (S-L)
- 9.5. Echilibrul de fază în sisteme bicomponente
 - 9.5.1. Presiunea de vapori a soluțiilor perfecte. Legea lui Raoult
 - 9.5.2. Legea lui Raoult și Henry pentru soluții ideale.
 - 9.5.3. Presiunea de vapori a soluțiilor lichide reale
 - 9.5.4. Echilibrul L-V la lichide miscibile în orice proporție
 - 9.5.4.a. Diagrama $p=f(x,y)$ la $T=\text{const}$
 - 9.5.4.b. Diagrama $T=f(x,y)$ la $p=\text{const}$
 - 9.5.4.c. Diagrama $y=f(x)$ la $p=\text{const}$
 - 9.5.4.1. Amestecuri azeotrope. Regulile lui Gibbs-Konovalov
 - 9.5.5. Termodinamica lichidelor parțial miscibile, parțial miscibile și nemiscibile
 - 9.5.5.1. Echilibrul L-V la lichide parțial miscibile
 - 9.5.5.1.a. Diagrama $p=f(x)$ la $T=\text{const}$
 - 9.5.5.1.b. Diagrama $T=f(x)$ la $p=\text{const}$
 - 9.5.5.2. Influența temperaturii asupra miscibilității celor două faze
 - 9.5.6. Sisteme cu lichide nemiscibile. Antrenarea cu vapori
- 9.6. Solubilitatea gazelor în lichide
 - Coeficientul de absorbție Bunsen, α
 - Coeficientul de absorbție Ostwald, β
- 9.7. Echilibrul soluție diluată-solvent (solvitul nevolatil)
 - Proprietăți coligative
 - 9.7.1. Creșterea temperaturii de fierbere a soluțiilor. Ebulioscopia
 - 9.7.2. Scăderea temperaturii de congelare a soluțiilor. Crioscopia
 - 9.7.3. Presiunea osmotică

- 9.7.3.1. Mărimi coligative
- 9.8. Echilibrul soluție-cristal în sisteme binare
- 9.8.1. Echilibrul de dizolvare
- 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 . Ecuția 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 in faza lichida si gazoasa
 - 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
 - 10.1.11. Stabilitatea echilibrului chimic în sisteme cu o singură reacție
 - 10.1.12. Deplasarea echilibrului chimic. Principiul lui Le Chatelier

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
- 11.3. Calculul compoziției în reacții ionice simultane
- 11.4. Căi de reacție în sisteme chimice 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 Phisique Cours et Problems, 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" Iasi, 1998

Titular disciplina,
Prof. dr. Gelu BOURCEANU