

# CĂLCULUL ENTALPIEI, ENTROPIEI ȘI A ENTALPIEI LIBERE LA DIFERITE TEMPERATURI

## 1. Considerații teoretice

Entalpia  $H$  este o funcție de două variabile de stare independente,  $p$  și  $T$ , adică  $H = H(p, T)$ , rezultă că:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (1)$$

Ținând seama de definiția lui capacității calorice la presiune constantă  $C_p$  se obține relația:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + C_p dT \quad (2)$$

Căldurile specifice și molare variază, după cum se observă, cu temperatura. În tabele se obișnuiește să se dea mersul căldurilor specifice molare prin polinoame cuprinzând câteva puteri ale lui  $T$ , valabile în anumite intervale de temperatură. Astfel se poate reprezenta  $C_p^0$  (la  $p = 1 \text{ atm}$ ), prin relațiile (3) și (4):

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 \quad (3)$$

$$C_p^0 = a + bT + \frac{c'}{T^2} \quad (4)$$

unde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  și  $c'$  sunt constante empirice (caracteristice).

Fie o reacție chimică: Reactanți  $\rightarrow$  Produși ca în fig.1, care se desfășoară la temperatura  $T_0$  și aceeași reacție care se desfășoară la temperatura  $T_1$ .

Procesul termochimic se poate exprima sub forma unui ciclu Born-Haber, în care sunt implicate două călduri de reacție  $\Delta^r H(T_0)$  și  $\Delta^r H(T_1)$ , și două procese de încălzire la presiune constantă,  $\Delta H_{\text{react}}$  și  $\Delta H_{\text{prod}}$ . Astfel rezultă:

$$\Delta H_{\text{react}} + \Delta^r H(T) - \Delta H_{\text{prod}} - \Delta^r H(T_0) = 0 \quad (5)$$

Notând (pe același interval de temperatură):  $\Delta C_p^r(T) = C_{p,\text{prod}}(T) - C_{p,\text{react}}(T)$ , rezultă:

$$\Delta^r H(T_1) = \Delta^r H(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta^r C_p(T) dT \quad (6)$$

care este forma integrală a legii lui Kirchhoff.

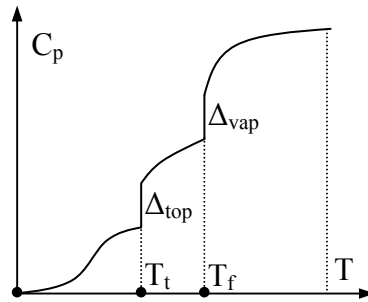


Fig.2: Forma dependenței de temperatură a entalpiei unei substanțe

Considerând o substanță ce evoluează la presiune constantă ca în fig. 2, expresia (6) devine:

$$\begin{aligned} H(T) = H(0) + \int_0^{T_t} C_p^{(s)}(T) dT + \Delta_{\text{top}} H + \\ + \int_{T_t}^{T_f} C_p^{(l)}(T) dT + \Delta_{\text{vap}} H + \int_{T_f}^T C_p^{(g)}(T) dT \quad (7) \end{aligned}$$

unde:  $C_p^{(s)}$ ,  $C_p^{(l)}$ ,  $C_p^{(g)}$  sunt capacitățile calorice în fază solidă, lichidă și gazoasă. Aceste valori, precum și valorile entalpiilor  $\Delta_{\text{top}}H$  și  $\Delta_{\text{vap}}H$  se pot măsura calorimetric, acestea nefiind altceva decât căldurile latente molare de transformare, topire și vaporizare.

Valoarea integralelor se poate determina grafic din curba  $C_p = f(T)$ , ele reprezentând chiar suprafața închisă de curbă și verticala la temperatura  $T$ .

Variația de entropie în sistem se obține pornind de la considerentul că entropia este o funcție de stare. Considerând un experiment în care întregul ansamblu (mediu + sistem) izolat urmează un proces reversibil rezultă că  $dS = 0$  ( $\Delta S = 0$ ). În acest caz, temperatura sistemului este egală cu a mediului, pentru ca procesul să fie reversibil și:

$$-dS + \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0, dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (8)$$

Pentru o transformare finită:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (9)$$

Relația (9) ne permite să exprimăm entropia la o temperatură  $T$  în funcție de entropia la  $T = 0$ . Considerând o substanță ce evoluează la presiune constantă ca în fig. 3, expresia (9) devine:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_i} \frac{C_p^{(s)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{top}}H}{T_i} + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p^{(l)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p^{(g)}(T)}{T} dT \quad (10)$$

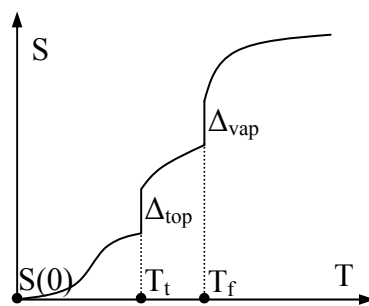


Fig. 3: Dependența de temperatură a entropiei unei substanțe

unde:  $C_p^{(s)}$ ,  $C_p^{(l)}$ ,  $C_p^{(g)}$  sunt capacitățile calorice în fază solidă, lichidă și gazoasă. Aceste valori, precum și valorile entalpiilor  $\Delta_{top}H$  și  $\Delta_{vap}H$  se pot măsura calorimetric. Integralele se pot evalua numeric. După cum s-a văzut și cu ajutorul ecuației (8), mărimea  $S(0)$  este în general diferită de zero și măsoară gradul de dezordine al substanței la 0 K.

În condiții izoterm-izobare se definește entalpia liberă  $G$ :

$$G = H - T \cdot S, \quad dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT \quad (11)$$

În condiții izoterme ( $S \cdot dT = 0$ ), se poate înlocui în ecuația precedentă și se obține:

$$dG = dH - T \cdot dS \leq V \cdot dp \quad (12)$$

În condiții izoterm-izobare rezultă:

$$dG \leq 0 \quad (13)$$

Entalpia liberă  $G$  este funcția caracteristică în stare să indice sensul evoluției fenomenelor și condiția de echilibru în sisteme izoterm-izobare.

Calculând variația entalpiei libere la diferite temperaturi, rezultă:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T \quad (14)$$

## 2. Aparatura experimentală

Pentru calculul entalpiilor de reacție, a entropiilor de reacție și entalpiilor libere de reacție la temperaturi diferite de temperatura standard s-a utilizat un program conceput și realizat de Lorentz JĂNTSCHI de la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, România. Pentru aceasta avem nevoie de un calculator PC.

## 3. Algoritmul de lucru

1. Se lansează programul în execuție cu ajutorul unui browser (Internet Explorer, Konqueror, Mozilla) de la adresa [http://vl.academicdirect.ro/molecular\\_dynamics/free\\_enthalpy](http://vl.academicdirect.ro/molecular_dynamics/free_enthalpy); se ține seama că programul conține rutine de calcul doar pentru reacțiile posibile!
2. Se repetă pașii pentru fiecare combinație posibilă:
  - 2.1. Se alege o substanță din clasele metale, oxizi acizi sau hidrogen;
  - 2.2. Se alege o substanță din clasele nemetale, oxizi bazici sau hidracizi;
  - 2.3. Se acționează butonul *Make reaction*;
  - 2.4. Se notează ecuația reacției chimice;
  - 2.5. Se alege temperatura de reacție;
  - 2.6. Se acționează butonul *Make calculus*;
  - 2.7. Se notează valorile pentru  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  și  $\Delta G$ ;

## 4. Interpretarea rezultatelor

Din execuția programului se vor efectua următoarele interpretări:

1. Se va ridica o dependență a  $H = H(T)$  pentru o substanță;
2. Se va ridica o dependență a  $S = S(T)$  pentru o substanță;
3. Se va ridica o dependență a  $\Delta H = \Delta H(T)$  pentru o reacție;
4. Se va ridica o dependență a  $\Delta S = \Delta S(T)$  pentru o reacție;
5. Se va ridica o dependență a  $\Delta G = \Delta G(T)$  pentru o reacție și din grafic se va determina dacă există un punct în care reacția directă nu mai este spontană sau devine spontană ( $\Delta G$  își schimbă semnul);
6. Să se scrie reacțiile posibile (din cele testate) și intervalele de temperatură pe care acestea sunt spontane.

#### **Bibliografie:**

**Mihaela Ungureșan**, *Chimie fizică. Experimente de Cinetică și Dinamică Moleculară*, Ed. Amici, ISBN 973-85727-5-4, Cluj-Napoca, 2003, p. 68 - 73.

**Mihaela-Ligia Ungureșan**, Lorentz Jantschi, Delia Maria Gligor, *Aplicații Educaționale de Chimie pe Calculator*, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca, ISBN 973-713-031-6, 2004, pg. 247.