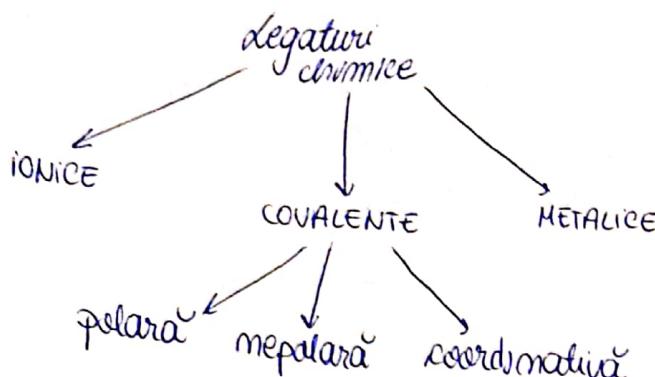


Structura atomului



→ Compușii ianrei există numai în stările de agrugare condensate ale materiei (lichida sau solidă)

- (ex) - oxizi și hidroxizi metalici ($\underbrace{N.O}_{\text{număr}} \leq +3$)
- sărurile

Prop: 1) $T^{\circ} \rightarrow$ fără și topoare

- 2) solb. în solventi polari și insoluabili în solventi napol.
- 3) conductibilitate.

* deg. covalentă — punere în comun a electronilor ext.
(electronii trebuie să aibă spini opusi)

• Valență = nr. e⁻ puși în comun

→ Caract ~ rigidă (at. ocupă poz. fixe)

~ stabila

~ puternică

~ orientată în spațiu după unghiuri bine stabilite etc.

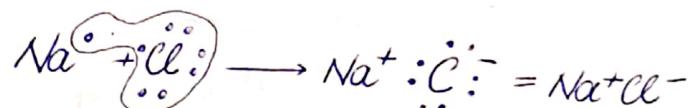
~ pot. de topoare ↓, duritate mică...

~ bune izolatoare

* deg. ionică — atracție electrostatică între iani de semn contrar

ex: NaCl

Na — donor
Cl — acceptor



! Atunci când acceptorul nu poate primi toti e⁻ într-un singur atam, mai apar un atam ⇒ 2 * acceptor

CHIMIE - Curs 1 • Prof. Daniela Tanita

Puncte: { EXAMEN (LUC. I - 40%) - săpt 8 sau 9; LUC. II - 20% - săpt 13)
 LABORATOR (30%)
 CURS (activitate) - 10%

! Moodle - cursuri puse pe această platformă

Metale - conductori de tip I

Lichide - conductori de tip II

Nota minima (5) • 7 lucrări de laborator

* Sesione de Comunicări științifice ale Studenților (2020)

→ Activitate suplimentară

→ Parte practică

ATOM → cea mai mică particulă a unui elem. - nu poate fi divizată prin met. chimice

→ structura complexă ~ nucleul central (+)
 ~ electroni (-) - înveliș electronic

NUCLEU = protoni (+) cu neutrini (sarcina neutrală) \downarrow
 $+{}_1^1P$ ${}_0^1n$ masa neînjăbilă

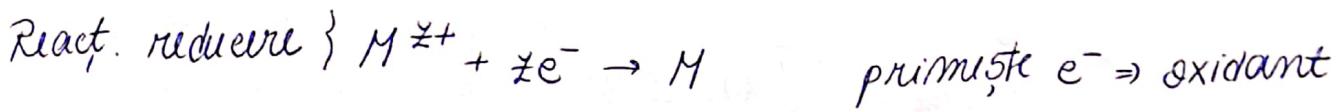
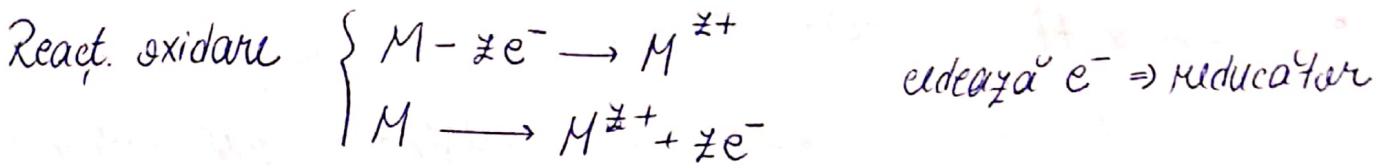
ELECTRONI $-{}_1^0e$ → viteze foarte mari
 → se rotesc simultan în jurul nucleului

participă efectiv la fenomenele chimice
 (sunt cedati și acceptați)

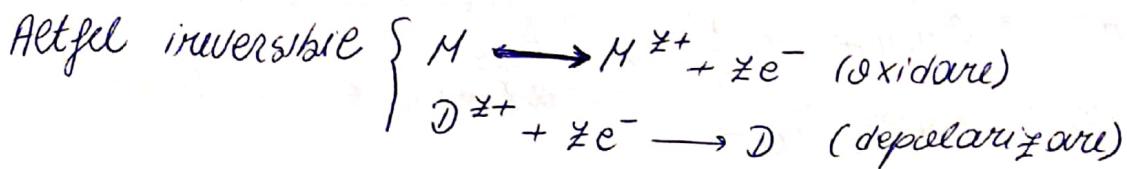
! Există 4 straturi elect. în atom

→ energia lor crește de la 1(K) la 4(Q)





Electrod reversibil \rightarrow metalul se găsește în contact cu sol. ionică
 propriu $\left\{ M \leftrightarrow M^{z+} + ze^- \right.$



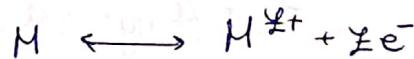
Rect. de electrod = reacție de oxido-reducere (acum loc la interfața metal-soluție de electrolit)

• Potențialul de electrod:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_M$$

Specii de electrozi

* Elect. de spătă I (metal introdus în soluția sărui său solubil)



$$\mathcal{E}_{M^{z+}/M} = \mathcal{E}^\circ_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{z+}}$$

ex: Zn/ZnSO₄ Ni/NiSO₄

Cu/CuSO₄

Ag/AgNO₃

* Elect. de gaze (metal imers într-o soluție ce conține dărăcat un gaz și ionul acidului - H₂/H⁺...)

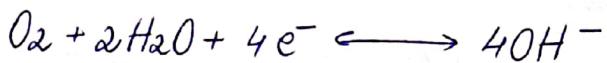
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{ox}}}{\alpha_{\text{red}}}$$

• Electrod de H : $(Pt) H_2 / H^+$



$$\mathcal{E}_{H^+/H_2} = \mathcal{E}_{H^+/H_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

• Electrod O : $(Pt) O_2 / OH^-$



$$\mathcal{E}_{O_2/OH^-} = \mathcal{E}_{O_2/OH^-}^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{\alpha_{OH^-}^2}$$

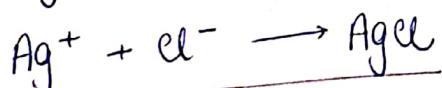
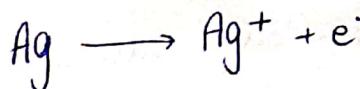
• Electrod Cl : $(Pt) Cl_2 / Cl^-$



$$\mathcal{E}_{Cl^-/Cl_2} = \mathcal{E}_{Cl^-/Cl_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Cl_2}}{\alpha_{Cl^-}^2}$$

* Elect. de specie II ($M / MX, X^-$)

ex: $Ag / AgCl, KCl$
 ↓
 grau soluble său soluble
 cu anion comun

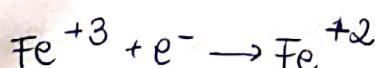


$$P_s = \alpha_{Ag^+} \cdot \alpha_{Cl^-}$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{P_s}{\alpha_{Cl^-}}$$

$$\mathcal{E}_{Ag/AgCl, KCl} = \mathcal{E}_{Ag/AgCl, KCl}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{Cl^-}$$

* Elect. de oxido-reducere (REDOX)



$$\mathcal{E}_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = \mathcal{E}_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{Fe^{+3}}}{\alpha_{Fe^{+2}}}$$

Pile electrochimice = celule galvanice

↓
sistem ce produce energie electrică din energia chimică
a reacț. de oxido-reducere
cامت electrochimie format din 2 metale numite primări-un
electrólit. $M_1/S/M_2$

2 electrolyzi: { M_1/S
 M_2/S

Tensiune electromotoare $E = E_{e^+} - E_{e^-}$

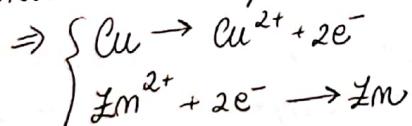
Electrolyza → energ. electrică devine energ. chimică

Pile
 → reversible
 → irreversible

Rev. → Pila Daniell-Jacobi. $\hookrightarrow Zn/ZnSO_4 \parallel CuSO_4/Cu (+)$
bariera la electrod $\left. \begin{array}{l} \text{anod (-)} \quad Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \\ \text{cădod (+)} \quad Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \end{array} \right\}$

la celula galvanică: $Zn + Cu^{2+} \longleftrightarrow Zn^{2+} + Cu$

Dacă se transf. în celula de electrolyza și se aplică o tensiune de
sumă contrar t.e.m. propriu)

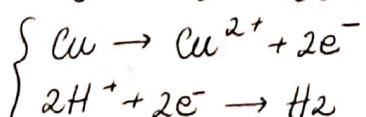


Inv. → Pila Volta $\hookrightarrow Zn / H_2SO_4 / Cu (+)$

Anod (-) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ oxidare
cădod (+) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ reducere



Dacă devine celula de electrolyza:



Reversibile

a) circuit deschis \Rightarrow în pila nu se produc nicio transf. chimică

b) reacț. de celula care se produce aplicând pilii extens. ext. $>$ temp proprie, trb.
să fie inversă celei care aru loc în pila cu măd debitează curant

c) t.e.m. constant

Irreversibile

a) circuit deschis \Rightarrow în pila put să se producă transf. chimice

b) —— nu este inversă

c) t.e.m. scade foarte rapid.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha_{ioni\ react.}}{\alpha_{ioni\ produs}}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{ZF} \cdot \ln \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}}$$

- $T \uparrow \Rightarrow$ energia elect. este mai puțină decât cea chimică (pila se încălzeste)
- $T \downarrow \Rightarrow$ energia elect. este mai mare decât cea chimică (pila se răceste)
- T const \Rightarrow sunt egale

Pile reversibile \rightarrow chimice $\begin{cases} \text{simple (1 electrolit, 2 electrozi)} \\ \text{complex (2 electroliti, 2 electrozi)} \\ \text{de concentrație (au 2 electrozi echiv.)} \end{cases}$

$\begin{cases} \text{cu transport} \\ \text{fără transport} \end{cases}$

$$\begin{cases} \alpha_T = Z \cdot F \cdot N_{ox} & \text{capacitatea} \\ N_{ox} = \frac{i \cdot \Delta t}{Z \cdot F} & \text{celulară este} \end{cases}$$

$\begin{cases} \text{cu amalgam} \\ (2 amalgame ale aceluiși metal} \\ \text{cu concentrații dif.) \end{cases}$

$$E = \frac{RT}{ZF} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \rightarrow \text{anod}$$

$$E = \frac{RT}{ZF} \cdot \ln \frac{c_2}{c_1} \rightarrow \text{cated}$$

Pile electrice

o im functie de regenerarea reactantelor de la electrozii

- pile primare — uscate ex: Pila de lanț
- umede ($\rightarrow \text{Zn} / \text{KOH} / \text{HgO}(+)$, bateria Duracell)
- secundare — acide
(reversibile) — alcaline
- ACUMULATORI

Electrolyza

\rightarrow proces de descompunere permanentă a unei substanțe sub acțiunea curentului electric.

- \rightarrow 2 procese: 1) transportul curentului
2) reacț. chimice la electrozi (oxido - reducere)

ANOD (electrod pozitiv) \rightarrow oxidare

CATOD (electrod negativ) \rightarrow reducere

Legile electrolyzei (legile lui Faraday)

I

$$m = K \cdot y \cdot t = Q \cdot K$$

m = cant. de subst. transfr. la electrolyză

y = intens.

t - timpul

Q = cant. de electr.

K = echivalentul electrochimic

$K \rightarrow$ cant. de subst. depusă la electrod de cant. de electricitate de 1C

II

$$K = \frac{E}{F}$$

$$E = \frac{A}{z} \Rightarrow \boxed{K = \frac{A}{zF}}$$

E = elevv. electrochimic

F = nr. lui Faraday

A = masa atomatică

z = nr. electroni implicați în proces

$$\boxed{m = \frac{A}{zF} \cdot y \cdot t}$$

$$\boxed{\frac{dy}{dt} = \frac{y}{S}}$$

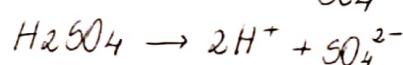
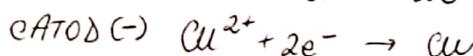
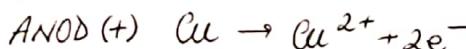
densitatea de curenț

S = suprafață

$$y = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 \quad \text{randament} \quad m_p - \text{practică} \quad (\cancel{\text{curenț}} \rightarrow \text{dată})$$

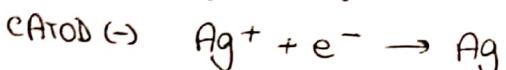
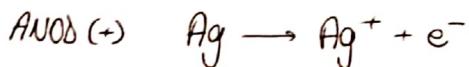
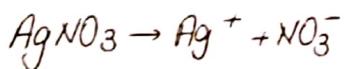
$m_t - \text{teoretică} \quad \cancel{\text{dată pe proces}}$

ex: o Cupraria



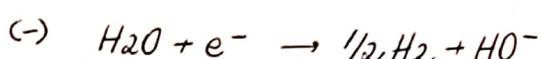
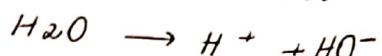
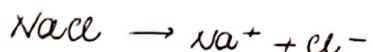
Fabricarea de circuite \leftarrow dependență de cupru + făș. cablări

o Argintare

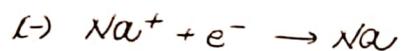
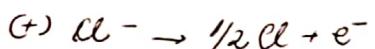


Electr. Nace

SOLUȚIE



TOPITURA



Aplicații elect.

→ electrodepunerea unor metale

→ extragerea → →

→ purificarea →

→ elect. H_2O pt. obținere H_2 și O_2

→ obținere: o apă gruia

◦ metale

◦ Cl, H, \dots

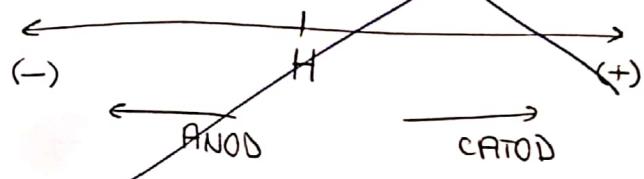
◦ mai economică a unei comp. amang.

◦ comp. org.

Oxidime desfășurată reacț. ea electroz

CRITERIU: → potențialul standard de electroz

→ seria Volta



configurăția elect.

- învelișul electronic al at. → ext. at. încărcat cu sarcină electrică (-)
 ↳ particule componente = e^-
~ totalitatea e^- care gravitațioare în jurul nucleului formează
 ↗ INVELIȘUL DE ELECTRONI

- * Structura:
 orbitali → substraturi → straturi (7 straturi, $N_{\max} = \frac{2m^2 e^-}{\text{strat}}$)
 (unde $m = m_e$ stratului)
 ↓
 probabilitatea maxima de a găsi electronul
 peste fi ocupat doar de 2 e^- de spin opus

- Legături chimice
 - ionice
 - covalente (polare, nepolare, coordinative)
 - metalice

- 1) Leg. ionica → atracție electrostatică între ioni de semn contrar,
 care prin transf. de e^- între un metal și un nonmetal.

- * metalul - cation
- * nonmetalul - anion

Electrovalență = nr. de e^- cedate / acceptate
Comp. ionica exist. — stare de agrupare ale materiei condensate
ex: oxizii, hidroxizi metalice, săcăruri

- 2) Leg. covalentă → între nonmetale, pun în comun e^- ext.
(trebuie să aibă spin opus)

covalență = nr. leg. covalente

* Valență = nr. e^- puși în comun de către un at.

- *
 - nepolara - 2 at. identici (e^- sunt la mij.)
 - polară - 2 at. diferenți (atrasor de at. mai electroneg.)
 - coordinativă (donor → acceptor) - ~~legătură~~ perchisă de e^- proveniente de la un singur at.
- combinațiile s.m. combinații complexe

ION CENTRAL (METAL) + LIGANȚI (MOLECULE NEUTRE
sau ANIONI)

Proprietăți:

COMPUȘI IONICI

- temp. ridicată de fierbere + topire
- solub. - solv. polari, insolub. - nopolari
- conductibilitate electrică în soluț. + topitura

LEG. COVALENȚĂ

- rigidă
- stabilită ($E_{deg.} = -E_{fiz.}$)
- forță puternică
- pet. scăzute de topire, durată mică
- bune izolatoare

→ 3) Leg. metalică = interacțiune între ierii (+) și gazul electric.

~ Tratarea mecanică - cureaua a leg. metalice

1) Metoda lig. de valență

- mis. e⁻ este limitată în fct. de direcțiile pe care se află nucleul
- delocalizare pe 4 direcții → rutile cubice contrate intern
 - → pe 6 direcții → rutile hexagonale și cubice cu fete contrate

Orbital

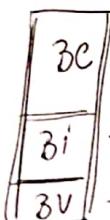
metalic = orbital disponibil

(ocupat cu e⁻) → pt. că metalul să primească un e⁻

Valență metalică = nr. e⁻ cu care participă fiecare at. de metal la (1-6) formarea leg.
≠ valență chimică

2) Metoda orbitalilor moleculari (MO)

→ e⁻ dintr-o rută metalică nu sunt perfect liberi și sunt supuși unei cămpuri periodice existente în rută



→ banda de conductie (partial liberă sau totală)

→ banda interzisă (intervalul de val. de energie dintre 3C, 3V)

→ banda de valență (bandă de energie ocupată parțial sau total de e⁻)

Cu cîță BC mai lungă \Rightarrow conductibilitatea electrică a metalului este mai mare

Nicăi puncte la care de e^- nu ocupă $3V \Rightarrow$ cărău leg. metalice

Prop. metale

\rightarrow fizice-mecanice:

- str. cristalina
- densitatea (relativ mare)

\rightarrow opacă • opacă

- luciu metallic
- culoare - versificată

* temp. topire ($V_{mle} -$ pct. top mare și invers)

* temp. fierbere - foarte ridicată

* conductibilitatea electrică - depinde de concentrația în electroni liberi din BC și dif. de la metal la metal
foarte mare, cia mai imp. prop. a metalor.

* conduct. termică

\rightarrow magnetice

- ferromagnetice (putinice)
- paramagnetice (slabe)
- ~~diamagnetice~~ diamagnetice (de loc)

\rightarrow mecanice • rezistență mecanică

- durată

- elasticitate

- plasticitate

• compresibilitate ($V \downarrow, P \uparrow$)

• maleabilitate (trase în fază laminare)

• ductilitate (trase în fază traipeleare)

• tenacitatea - rez. la eforturi

* Semiconductori

\rightarrow permit unor electri. de valență

Infl. temp. asupra v.

$$\boxed{K = A \cdot e^{-E_a/RT}} \quad \text{relatia lui Arrhenius}$$

const. de viteza

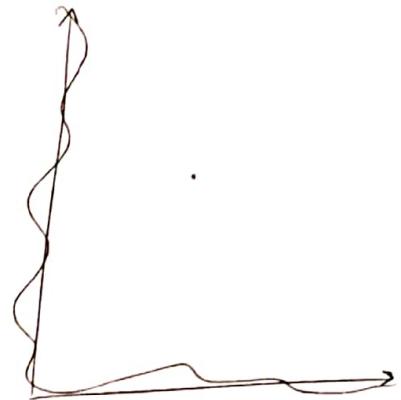
A = fact. propotional cu concentratia

E_a = energia de activare

$$E_a = R \cdot \lg \alpha \quad (\text{unde } \alpha = \frac{v_2}{v_1} \text{ sau } \frac{k_2}{k_1})$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_a = (\ln A - \ln K)RT}$$



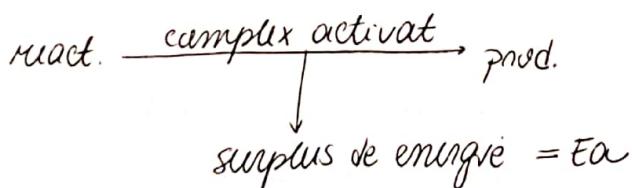
Daca avem 2 temp:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_a = \ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} \cdot R \\ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \end{array} \right.$$

1) Teoria activarii prin ciziruri

$$\boxed{E_a = E^* - E_R} \quad \text{unde} \quad \left\{ \begin{array}{l} E^* = \text{energia moleculara active} \\ E_R = \text{energia medie a molec. de roata.} \end{array} \right.$$

2) Teoria vitezelor absolute

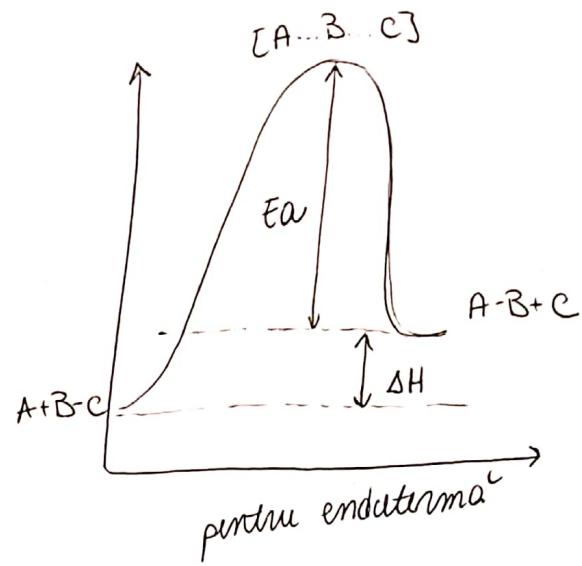
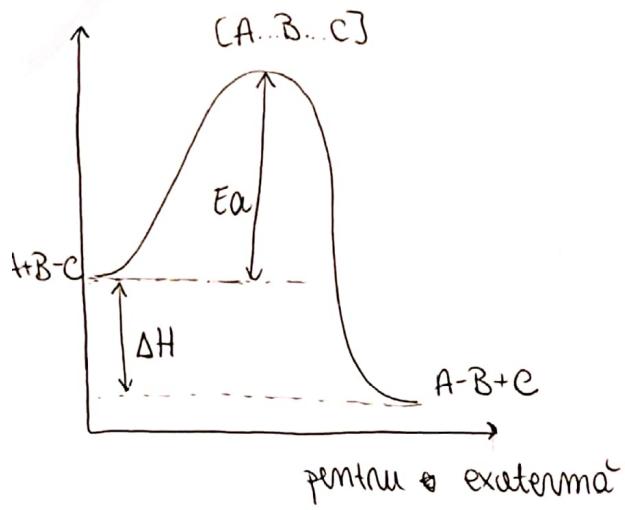


* complexul activat este caracterizat de:

→ timp de viață foarte scurt

→ energie sup. atât mult ca și prod.

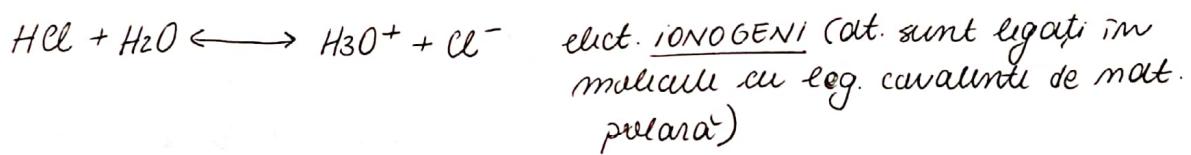
→ în echilibru cu nopt. și poate trăi în produși



Sol. de electrolit

Conductanță — de ordin I \rightarrow metalele ~ mișcarea e^- liberi de la un atum la altul
 — de ordin II \rightarrow soluții de elect. ~ mișcarea cationilor și

Sol. de elect. \leftarrow tăpinația / dissolvarea în H_2O sau solvent poliar - a unor acizi, baze sau săruri



* Disocierea electrolitică = tracerea elect. sub forma de ioni metalici

K_d = const. de disociere

$$K_d = K_e = (K_a) = (K_b) \quad K_e = \text{ct. de echilibru}$$

K_a = ct. de aciditate (pt. acizi)

K_b = ct. de basicitate (pt. baze)



$$K_e = K_d = K_a = \frac{C_{H^+}^2 \cdot C_{SO_4^{2-}}}{C_{H_2SO_4}} \Rightarrow \frac{(produs)}{(produs)} \frac{C_{produs}}{C_{nec}}$$

Graad de dissociere (α)

$$\alpha = \frac{\text{molecule dissociate}}{\text{molecule dissolvute}} \cdot 100\%$$

\therefore

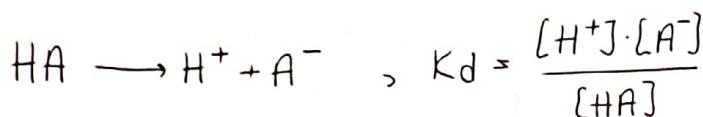
- $\alpha < 5\% \Rightarrow$ elect. slabii
- $5\% > \alpha > 5\% \Rightarrow$ elect. de-tări mij.
- $\alpha = 100\% \Rightarrow$ elect. tari

⊗ Umur ~~stă~~ elect. se dissociază în trepte!

Cea mai puternică este prima trupătă.

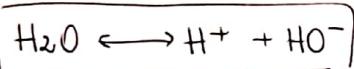
Dissocierea elect. slabii

↪ ex: acizi org. / amoni, umeli baze Al(OH)_3



$$\alpha_{\text{sol}} = \frac{-K_d \pm \sqrt{K_d^2 + 4cK}}{2c} ; c_{\text{sol}} = \frac{K_d(1-\alpha)}{\alpha^2}$$

Dissociere H_2O



$$K_w = 10^{-14} \quad (\text{produsul iumic al H}_2\text{O})$$

- $\boxed{\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]}$
 - $\text{pH} < 7$ ACIZI
 - $\text{pH} = 7$ NEUTRE
 - $\text{pH} > 7$ BAZE

* Conductivitatea electrică a elektroliptelor (E)

$$\boxed{E = R \cdot I} \quad \text{unde} \quad R = \rho \frac{l}{S}$$

$$\therefore \boxed{\frac{1}{R} = C \text{ conductanță}}$$

$$\boxed{\frac{1}{\rho} = \lambda \text{ conductivitate}}$$

• Conductiv. echivalență (Λ)

$$\boxed{\Lambda = \frac{1000 \cdot \lambda}{C}} \quad [\Omega^{-1} \text{cm}^2]$$

$$\Lambda = \Lambda^0 + A\sqrt{c}$$

$A = \text{ct.}$

$$\Lambda = \Lambda^0 \text{ dacă } c = 0$$

Efect slab:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} \rightarrow \text{pentru concentrația } c \\ \rightarrow c = 0$$

$$K_d = \frac{\Lambda_c^2 \cdot c}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda_c)}$$

Legă migratii independente: Λ^0 (limita) este suma a doi termeni care pt. un solvent și o temp. determinata sunt mărimi caract. unui anionului și atât catiunului (conductivitatea rănișor emitor)

$$\Lambda^0 = \Lambda^0_+ + \Lambda^0_-$$

Interfațe încărcate electric

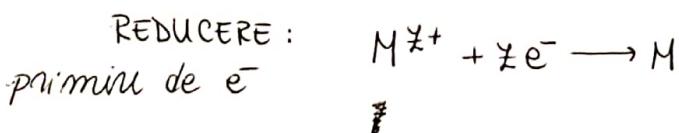
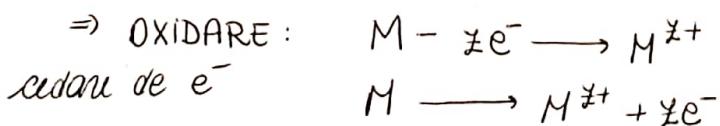
Interfața = suprafața de contact cu o altă fază.

Interfața = negiune cu proprietăți modificate față de cele din volumul fazei.

Sist. format dintr-un metal în contact cu o sol. electrolit \Rightarrow electrod (M/sol. electrolit)

Proces electrod = transfer de sarcină între metal și electrolit

\downarrow
proces nedox



OXIDANT = acceptă e^- (se reduce)

REDUCĂTOR = cedează e^- (se oxidează)

* potențialul chimic al ionilor \neq potențialul ierarhiei din sel.
din rețeaua metalică

↓
Dacă sunt egale \Rightarrow echilibru

Metal noversabil = se găsește în contact cu sel. ierarhie propriu electroducului
(M/M^{z+})



* Potențialul de echilibru

. Reacții de electrovoltaic = reacții de oxido-reducere

$$\mu_i \text{ (potențial chimic)} = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j \neq m_i}$$

Cond. de echilibru:

$$\boxed{\left. \begin{aligned} dG &= \sum_i \mu_i dm_i = 0 \\ \Delta G &= 0 \end{aligned} \right\}}$$

$\bar{\mu}_i$ (potențial electrochimic)

$$\boxed{\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot E_i}$$

z_i = valență

E_i = potențial de echilibrul fazei

Echilibru:

$$s \bar{\mu}_{M^{z+}} = n \bar{\mu}_{M^{z+}} \Rightarrow \boxed{s \bar{\mu}_i + z F E_s = n \bar{\mu}_i + z F E_H}$$

$$\boxed{E = E_H - E_S} \Rightarrow \boxed{E = \frac{1}{zF} (s \bar{\mu}_i - n \bar{\mu}_i)}$$

$$\boxed{\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i}$$

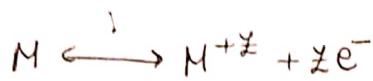
$$\Rightarrow \boxed{E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_i}$$

Ec. lui Nernst.

a_i = activitatea ionica

Specii de electrozi

* Speta I = metal imtnodus în sol. sănui său solubil



$$\boxed{E_{N/M} = E^{\circ}_{M^{+z}/M} + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{+z}}}$$

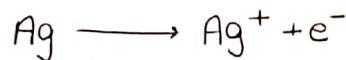
* Electrozi de gaz = metal imtn. sufundat într-o sol. ce conține dizolvat un gaz, la o anumită presiune parțială și ionul acestui gaz. la o anumită concent.

$$\boxed{E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{ex}}}{\alpha_{\text{red}}}}$$

* Speta II = metal imersat într-o combinație a sa gru solubila + său solubila cu amion cernum.

Forma generală: $M/MX, X^-$

Ex: Ag / AgCl, KCl



$$P_s = \alpha_{Ag} \cdot \alpha_{Cl^-}$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{P_s}{\alpha_{Cl^-}}$$

$$E_{Ag/AgCl, KCl} = E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{Ag^+}$$

$$= E^{\circ}_{Ag/AgCl, KCl} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{Cl^-}$$

$$+ \frac{RT}{F} \ln \alpha_{Cl^-}$$

Ecuatii termochimice

→ ec. chim., includ starea de agregare a reac. și prod. apărută și semnul și val. efectului termic.

↪ Q care se degajă sau se absorbă

Formă (IZOBARĂ, $P = \text{const.}$)



$$\boxed{Q_p = \Delta H}$$

↓

$\Delta H < 0$ reacț. exotermă (etdează, degajă)

$\Delta H > 0$ reacț. endotermă (absorbă)

ENTALPIE (potrivit fi det. cu ajutorul calorimetrelor)

* Legea Laplace - Lavoisier

→ variația entalpiei cu respectează o reacț. chimică ce se desf. între un anumit sens = și de semn contrar cu var. entalpiei asociate reacț. inverse.

$$\Delta H_n = -\Delta H_2$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{formare}} = -\Delta H_{\text{descumpunere}}$$

• Q de formare = ΔH

• Modul = cant. de subst. dintr-un sistem care conține un nr. de entități (= nr. at. dim 12g de C^{12})

campus chim.
formare - elem. componente
descumpunere → elem. chimice constitutive
dim campus chimice

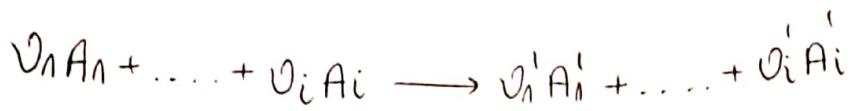
! ΔH pentru elem. standard = 0

* Legea lui Hess

ΔH depinde numai de entalpiile sau energ. interne ale etapelor initiale și finale.

ΔH la P sau V const. depinde numai de mat și starea de agregare a reac. și prod., nu de modul de desfașurare al reacț.

→ Din acesta legă sa calculoă Q de reacț.



$$\Delta H_{298} = \sum_{\text{produs}} v'_i \Delta H'_i - \sum_{\text{reacții}} v_i \Delta H_i$$

! Cu cît ΔH este mai mică (negativă), cu atât subst. este mai stabilă \Rightarrow reacț. spontană.

- * \mathcal{Q} de ardere / combustie = ΔH_c \rightarrow efectul termic al reacț de ardere completă a unui mol de compus org. până la CO_2 și $H_2O(l)$
 → se det. \mathcal{Q} de formare al comp. org.

$$\Delta H_c = \sum v'_i H'_i^c - \sum v_i H_i^c$$

Legia lui Kirchhoff

\rightarrow exprimă dependența efectului termic al unei reacț chimice de temp. cu ajutorul var. capacitaților calorice ale subst.

Căldura specifică (c) = cantitatea de \mathcal{Q} măsurată pt. a ridica temp. unui gram de subst. cu $1^\circ C$.

$$\text{Capacitatea calorica medie } \bar{c} = \frac{\mathcal{Q}}{\Delta T}$$

\mathcal{Q} = căldura primită de corp

$$\left\{ \begin{array}{l} CV = (\text{la vol. const}) = c_v \cdot M \\ CP = (\text{la p. const}) = c_p \cdot M \end{array} \right.$$

ΔT = variația temp.

$$\left\{ \begin{array}{l} CV = (\text{la vol. const}) = c_v \cdot M \\ CP = (\text{la p. const}) = c_p \cdot M \end{array} \right. \quad M = \text{grauatia unui mol}$$

$$\bar{CV} = \frac{\Delta Q_V}{\Delta T} ; \quad \bar{CP} = \frac{\Delta Q_P}{\Delta T} \quad [\text{cal/mol} \cdot \text{grad}]$$

$$\boxed{CV = \frac{\Delta U}{\Delta T}}$$

$$\boxed{CP = \frac{\Delta H}{\Delta T}}$$

- * Legia lui Dulong și Petit: cap. calorica atomice ale elem. saline sunt \approx 6,4 cal/gad · atom.

pt. evaluarea cap. calorice ale abiajelor se pot utiliza rel. empirice.

Temp. \rightarrow tendință generală pește $\Rightarrow C_p \approx C_V \rightarrow 0$
 $\rightarrow T > 5000K \Rightarrow$ calculul se îngrăunătoare dat. ianizării
 $\rightarrow 200K - 1000K \Rightarrow$ var. liniară

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (\text{seri de putni})$$

$$\text{sau } C_p = a + b \cdot T^{-1} + c \cdot T^{-2} + \dots$$

a, b, c = depend de mat. subst.

Variatia C_p :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta^{rx} C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta^{rx} C_p = \sum v_i' c_{pi}' - \sum v_i c_{pi}$$

variatia stoichiometrică
a cap. calorice

=
variatia efectului termic
cu temp. (ΔH_T)

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta^{rx} C_p dT$$

Mărumi termodin. introduse de principiul II al termod.

Princ. II : Orice masură termică cu funcț. în contact cu 2 surse de căldură (T_1, T_2) are un η max. = η ciclului carnot.

! Procesele spontane sunt inversibile.

ENTROPIA (S)

\hookrightarrow tendința spont. & evolutie spontană

Proce. inversibile:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad [\text{cal/mol.grad}]$$

$Q_{rev} = \text{var. elementara}$
(cînd este făcută) de Q schimbata
inversibilă de un mol de subst.

$S \rightarrow$ fct. termodynam. de stare

→ variația ei depinde de S_f și S_i

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} dS \quad (1), (2) - stări$$

* Sist. izolate - au loc spontan numai procese adiab. ($\mathcal{Q} = 0, S = 0$)

⇒ procese reversibile → $S = ct.$

$$\Delta S = 0$$

⇒ procese irversibile

$$\left. dS > \frac{d\mathcal{Q}}{T} \right\} \Rightarrow \left. T \cdot dS > \mathcal{Q} \right\}$$

↓

$$\left. T \cdot dS > dU + L \right\}$$

! Într-oce sist. izolat, entropia sist. = ct.; dacă

în sist. au loc numai procese reversibile $dS = 0$ și

~~entropia~~ dacă sunt. procese ineversibile $dS > 0$.

◎ Var. stoichiometrică a entropiei

$$\Delta S = \sum v_i' s_i' - \sum v_i s_i$$

$$S = K \cdot \ln W$$

$$K = \frac{R}{N} \text{ const. lui Boltzmann}$$

$W =$ probabilitatea de stare (nr. de microstări, scane staț la poza unui macrostări a unui comp.)

$$S \uparrow \Leftarrow T \uparrow$$

+ creșterea de volum (topire, vap., dilu.)

Fct. termodynamică: entalpia liberă G
și energia liberă F

*

$$G = f(T, P)$$

$$F = f(T, V)$$

$$G = H - T \cdot S$$

energie legată

$\Delta G \rightarrow$ tendința sist. către un minim de E și un max de dezordine

Zetam + izoterme \Rightarrow procese spontane decurg cu $G \downarrow$
la echilibru $G = \text{ct}$; $dG = 0$

Crit Gibbs - sist. heterogene, proc. inversibile, conținuă mat. metalice

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT$$

$$-\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

coef. termic al
var. steechi.
a entalpiei lib.

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

ec. Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G = \sum v_i g_i - \sum v_i g_i$$

④ $F = U - TS$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

sau $dF = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T}_{-P} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V}_{-S} dT$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

- Jm cond. izotermă + izocore decurg spontan procese irreversible de micșorarea lui F .
la echilibru F val. min.

$$\Delta F = \sum v_i f_i - \sum v_i f_i$$

POTENȚIALUL CHIMIC

\rightarrow funcție termodynamică (μ) pt. starea de echilibrare și pt. determinarea sensului unui proces

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i}$$

$$\Delta \mu_i = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i}$$

$\Delta \mu < 0 \Rightarrow$ proces spontan

$\Delta \mu = 0 \Rightarrow$ echilibru

$$\Delta \mu = E^{\circ} \mu_i' v_i' - E_{\text{p}} \mu_i v_i$$

Pt. gaze: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ potential standard

$$x_i = \frac{n_i}{E_{\text{ni}}} \quad (\text{fractie molară})$$

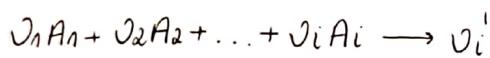
Pt. lichide:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$$

CINETICA CHIMICĂ

→ definită de viteză și mecanismul reacț. chimică

→ mărime esențială: viteza de reacție (cât de repede reacț. → prod.)



$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

, unde c = concentrația

($+$) se referă la un produs de reacț.

($-$) — reacțant

$$v = \frac{m}{V \cdot t}$$

m = m. moli

V = volum

t = timp

! Viteza ~~unei~~ întregului proces este suma de det. prodim variația concentrației unui singur reacțant.

* Produsul unei reacț. ← cincința moleculară care reacț.

=) v prop. cu m. cincință prop. cu concentrația reacț.

scrie gen. de v:

$$v = K \cdot c_{A_1}^{\nu_1} \times c_{A_2}^{\nu_2} \times \dots \times c_{A_i}^{\nu_i} \quad K = \text{factor de proporcionalitate}$$

$v_1, v_2, v_i \dots$ ordinul parțial de react. = exponentul unei amuri concentrării în legea gen. de v.

$$\text{Ordinul total } m = \underbrace{v_1 + v_2 + \dots + v_m}_{\text{exponentii concentrării}}$$

Molecularitatea

$$m = \sum \text{exp. stoichiometrii}$$

⊗ Reacț. de ordinul I ($A \rightarrow$ monomolecular)

$$-v = -\frac{dCA}{dt} = K \times CA$$

$$-\int_{CA^0}^{CA} \frac{dCA}{CA} = \int K \times dt = K \times t$$

$$\Rightarrow K \cancel{\frac{1}{t}} \ln \frac{CA^0}{CA}$$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{CA^0}{CA}$$

$$CA^0 = \alpha$$

$$CA = \alpha - x$$

unde x = diminuția de concent.

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha}{\alpha-x}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K}$$

⊗ Reacț. de ordinul II ($2A \rightarrow$) ~ cele mai cunoscute pt. fază gazosă (bimolecular)

$$-v = K \times CA^2 = -\frac{dCA}{dt}$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{\alpha-x} - \frac{1}{\alpha} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \cdot \alpha^{-1}$$

$$CA = \frac{1}{2} CA^0$$

⊗ Reacț. de ordinul III ($A + B + C \rightarrow$)

$$A = B = C \Rightarrow 3A \rightarrow$$

$$-v = K_3 \times CA^3, \text{ unde}$$

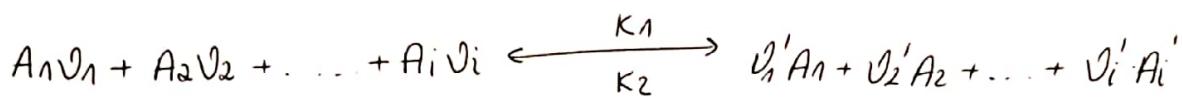
$$K_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(2\alpha-x)^2} - \frac{1}{\alpha^2} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2K} \cdot \alpha^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{general} \quad k_{112} = \frac{1}{\text{ext}} \cdot a^{-(m-1)} \cdot K$$

* D.p.v. al reversibilității avem react. $\xrightarrow{\text{REVERSIBLE}}$
 $\xleftarrow{\text{IREVERSIBLE}}$

Reversibile = reacț. care decurg concomitent în ambele sensuri
 (direct și invers).



la echilibru avem $v_1 = v_2$

$$v_1 = K_1 \cdot c_{A_1}^{v_1} \times c_{A_2}^{v_2} \times \dots \times c_{A_i}^{v_i}$$

$$v_2 = K_2 \cdot c_{A'_1}^{v'_1} \times c_{A'_2}^{v'_2} \times \dots \times c_{A'_i}^{v'_i}$$

$$\Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = \frac{c_{A'_1}^{v'_1} \times \dots \times c_{A'_i}^{v'_i}}{c_{A_1}^{v_1} \times \dots \times c_{A_i}^{v_i}}$$

$$K_x = K_p / p^{\Delta V}$$

c poate fi înlocuit cu
~~p~~ presiunea

$$P = \frac{m}{V} RT = c RT$$

$$\Rightarrow \boxed{K_p = K_c (RT)^{\Delta V}}$$

$$! \Delta V = V_{prod} - V_{react}$$

Principiu lui Chatelier (deplasarea echilibrului)

* Într-un sistem chimic echilibrul se deplasează în sensul unei se opune modificării produse.

→ influența concentrației:



creste $c_A \Rightarrow$ spre dreapta pt. consum de A
 scade $c_A \Rightarrow$ spre stânga pt. a ~~scade~~ crește A

→ inf. temperaturii $A + B \rightleftharpoons AB$

exoterma (\rightarrow) \Rightarrow avantajată (\leftarrow)
 cîtiva temp.

→ presiune

$$P \uparrow \Rightarrow m \uparrow$$

Asadar se deplasează
 în sensul formării
 unui m. mai mic
 de moli.

CHIMIE - Curs 3)

Principiul 0 al termodynamicii

* Deux corpuri se găsesc în echilibru termic atunci când ele au aceeași temp.

$$\left\{ \begin{array}{l} T = 273 + t \\ F = \frac{9}{5}t + 32 \end{array} \right.$$

Principiul I

ENERGIA NU SE PIERDE, NU SE CREAZĂ și DOAR SE TRANSF. ÎN CANTITĂȚI STĂRÎT ECHILIBRATĂ.

$$U = Q + L$$

$$L = \pm pV$$

Termo-chimică: evanescă cu mărumi infinitesimal de mici.

Notată cu „d”:

$$df(x,y) = \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right)_x$$

⇒ $dU = dQ - p \cdot dV$ relația princ. I al termodynamicii chimice

$$d(pV) = p \cdot dV + V \cdot dp \rightarrow \text{et } \Rightarrow 0$$

Pt. procese ce au loc la val. constant (fazeare) Măs. princ. I definește:

$$dQ = dU \quad Q \text{ la } V \text{ const.}$$

Variatia energiei interne este dată de var. Q la $V = \text{ct.}$

Pt. procesele izobare:

$$dU = dQ + dL = dQ + d(pV)$$

$$dU = d(Q + pV) = Vdp \quad (\text{pt. } p = \text{ct.})$$

$$dQ = d(\underbrace{U + pV})$$

$$U = f(V)$$

H = entalpie de reacț.

$$H = f(P)$$

Pt. procese izoterm-izobare, var. energiei interne este data de variația entalpiei de reacție:

$$H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Rel. de leg. între ΔH și ΔU

$$PV = JRT$$

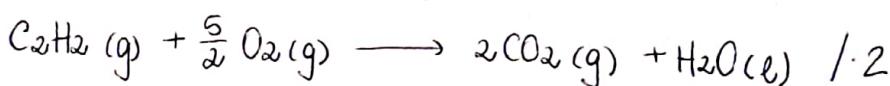
$$P \Delta V = \Delta JRT \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta JRT$$

Pt. procesele termodinamice în calculul variației nr. de molii se ia în considerare doar nr. de molii gazei din sist. decareea subst. lichide și solide și variația foarte puțin val., implicit nr. de molii.

$$\Delta H = Q_p \quad (P = \text{const})$$

$$\Delta U = Q_V \quad (V = \text{const})$$

! Să se calc. Q_V pt. reacț. de ordere a acetilenei, dacă se cunoaște $Q_p = -300 \text{ Kcal / mol}$



$$\Delta H = \Delta U + \Delta JRT \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta JRT$$

$$\Delta J = 4J_{CO_2} + \cancel{2J_{H_2O}}_{\text{eroare}} - 2J_{C_2H_2} - J_{O_2} = -3$$

Principiu II

Orele maxime termice cu funcționare în contact cu 2 surse de căldură (T_1, T_2) are un randament max. = randamentul ciclului Carnot.

Principiu III

Introduce entropia S , fiind variația de căldură în timp.

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{proces reversibile}$$

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

Emanț: În apropierea lui 0, absolut entropia unui sist. este const.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

Obs: Var. entropiei unui sist. termodynamic se produce în același sens ca var. nr. de moli din sist.

• Entropia este singura fct. termodim. de maxim.

\Rightarrow Dacă $\Delta S > 0$, atunci procesul se desfășoară spontan.



$$\Delta S \approx 2 - 1 = 1$$

$$\Delta H > 0 \Rightarrow \Delta S > 0 \Rightarrow \text{process spontan}$$

Relații de leg. între prim. I și prim. II al termodynamicii:

$$dQ = dU + pdV$$

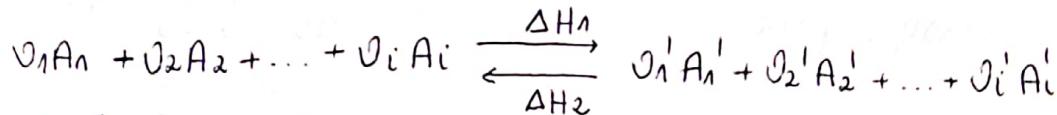
$$dQ = \Delta H - Vdp$$

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

↓

$$pdS \geq dQ$$

I se aplice - datorită



Viteza reacț. chimice la echilibr. este const. dar efectul termic al reacț. directă este egal și de semn contrar cu efectul termic al reacț. inverse.

$$\Delta H_1 = -\Delta H_2$$

• Este utilă în calculul Q de formare și de descompunere, astfel se poate spune că la formarea unui mol de substanță dim. elem. constitutive se obțin /dejaja/ tot atâta Q cât se obține /dej/ la descompunerea același mol de substanță în elem. constitutive.

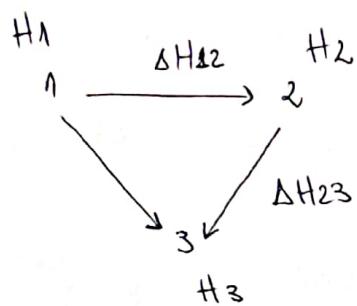
$$\Delta H_{\text{formare}} = -\Delta H_{\text{descompunere}}$$

Obs: Entalpiile de formare / descompunere sunt mărimi caract. fizice
subst. în parte cunoscute și tabelate pt. condiții standard.

Entalpiile de formare ale elem. în stare mativă sunt = 0.

II Hess

Efectul ~~ter~~ termic al unui proces termodynamic depinde doar de starea inițială și cea finală, nedepinzând de drumul parcurs și mici de stări intermedie.



$$\begin{aligned} \Delta H_{12} &= H_2 - H_1 \\ \Delta H_{23} &= H_3 - H_2 \\ \Rightarrow \Delta H_{13} &= \Delta H_{12} + \Delta H_{23} \end{aligned}$$

$$\Delta H = \sum_{\text{produs}} \nu_i H_{\text{ai}} - \sum_{\text{reacție}} \nu_i H_{\text{ai}}$$

Forma generalizată
a legii lui Hess

ν_{1-i} = coef. stoichiometrici ai reacț.

$\nu_{1'-i'}$ = coef. → ai produselor

H_{ai} = entalpie reacț.

$H_{\text{ai}'}$ = entalpie prod.

(Dacă entalpiile sunt de formare)

Dacă entalpiile sunt de combustie

$$\Rightarrow \Delta^c H = -\Delta H \quad (\text{dim formula amt.})$$

• Aplicații tehnologice ale legii lui Hess:

- 1) Calculul entalpiei de reacț. atunci când se cunosc ent. de formare sau combusție.



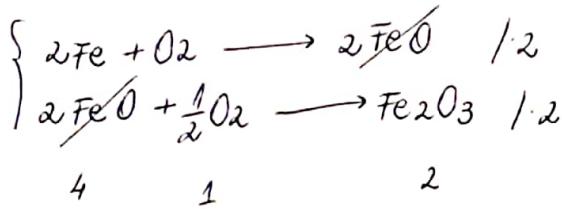
ΔH formare

$$\Delta \dot{H} = 4\Delta H_{CO_2} + 2\Delta H_{H_2O} - 2\Delta H_{C_2H_2} - 5\Delta H_{O_2}$$

2) Dacă se donează calculul efectului termic cunoscut al unei reacții, acesta se poate det. cu ajutorul efectelor termice cunoscute ale altor reacții.



$$\Delta H = ?$$

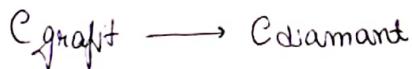
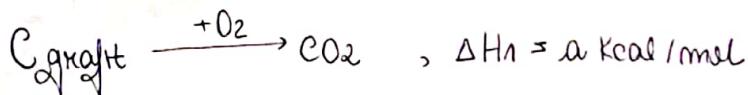


$$\Delta H_1 = a \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_2 = b \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H = 2\Delta H_1 + 2\Delta H_2$$

* Dacă se formează de la 2 stări inițiale dif. și se ajunge la acuasi stare finală, pt. stările iniț. cunoscându-se efectul termic cu că însăși atunci să se aflează efectul termic de trecere dintr-o stare ~~finală~~ iniț. în altă altă se poate utiliza legea lui Hess.

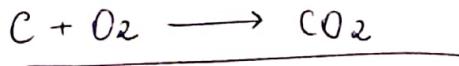


$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

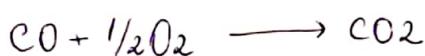
* Dacă se formează de la acuasi stare im. și se ajunge la 2 stări finale dif. atunci cu ajutorul leg. Hess se poate det. efectul termic măsurat pt. a trecerii dintr-o stare finală în altă.



$$\Delta H_1 = -b \text{ Kcal/mol}$$



$$\underline{\Delta H_2 = a \text{ Kcal/mol}}$$



$$\Delta H = ?$$

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

CHIM - curs 4

Legea lui Kirchhoff

Această lege se folosește atunci când se ducă calculul efectelor termice la alte temperaturi.

$$\Delta H = \sum v_i' \Delta H_{Ai} - \sum v_i \Delta H_{Ai}$$

$$\left(\frac{\delta \Delta H}{\delta T} \right)_P = \sum v_i' \left(\frac{\delta \Delta H_{Ai}}{\delta T} \right)_P - \sum v_i \left(\frac{\delta \Delta H_{Ai}}{\delta T} \right)_P$$

→ c_p = căldura specifică la presiune const.

$$c_V = \left(\frac{dV}{dT} \right)_V$$

Sunt mărimi exact fizice subst. în parte și au forma polinomială
în T .

$$c = a + bT + cT^2 + \dots$$

$$c = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \dots$$

$$\left(\frac{\delta \Delta H}{\delta T} \right)_T = \Delta c_p \xrightarrow{\text{integrare}} \Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_0^T \Delta c_p dt$$

	$H_2SO_4 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2H_2O$			
ΔH	-400	200	-800	-400
c_p	$2T$	$4+3T$	$2T^2$	$6+2T-2T^2$

Echilibru chimic

Relațile de echilibru se pot discuta doar pentru reacții inversibile. O reacție ajunge la echilibru atunci când viteza ~~celor~~ a reacției și inversă sunt egale.

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_i A_i = \frac{v_1}{v_2} = v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots + v'_i A'_i$$

$$\left. \begin{array}{l} v_1 = k_1 \cdot C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2} \cdots C_{A_i}^{v_i} \\ v_2 = k_2 \cdot C_{A'_1}^{v'_1} \cdots C_{A'_i}^{v'_i} \end{array} \right\} \text{echilibru dacă } v_1 = v_2$$

$$K = \frac{\prod C_{A_i}^{v_i}}{\prod C_{A'_i}^{v'_i}} \quad \text{constanță de reacție}$$

se poate exprima în funcție de concentrație

$$K_p = \frac{\prod P_{A_i}^{v_i}}{\prod P_{A'_i}^{v'_i}} ; \quad K_x = \frac{\prod X_{A_i}^{v_i}}{\prod X_{A'_i}^{v'_i}}$$

fracție molală

Relații de leg. între K_x , K_c , K_p

$$\rho V = \rho R T \quad 1:V$$

$$\rho = \frac{\rho R T}{V} \Rightarrow \rho = C R T$$

$$K_p = \frac{C_{A'_1}^{v'_1} (RT)^{v'_1} \cdot C_{A'_2}^{v'_2} (RT)^{v'_2} \cdots C_{A'_i}^{v'_i} (RT)^{v'_i}}{C_{A_1}^{v_1} (RT)^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2} (RT)^{v_2} \cdots C_{A_i}^{v_i} (RT)^{v_i}} = K_c (RT)^{\Delta v}$$

$$P_{A_i} = X_{A_i} \cdot \rho$$

\downarrow
 C

\downarrow
 RT

$$\Delta v = v'_1 + v'_2 + \dots + v'_i - v_1 - \dots - v_i$$

$$K_p = K_x \cdot \rho^{\Delta v}$$

Aplicații

* Pt. reacția de formare a amoniacului

Să se scrie K_p , K_c , K_x și să se arate rel. de dependență dintre acestea.

$$K_c = \frac{C_{NH_3}^2}{C_N^2 \cdot C_{H_2}^3}$$

$$K_p = \frac{C_{NH_3}^2 (RT)^2}{C_N^2 (RT)^2 \cdot C_{H_2}^3 (RT)^3} = K_c (RT)^{2-2-3} = K_c (RT)^{-3}$$

Studiul entalpiei libere și al energiei liber.

Obs: Se calc. pt. temperaturi standard după o lege asemănătoare cu legătura lui Hess.

Pt. alte temp. calculul entalpiei libere se realizează în ecuația Gibbs - Helmholtz.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

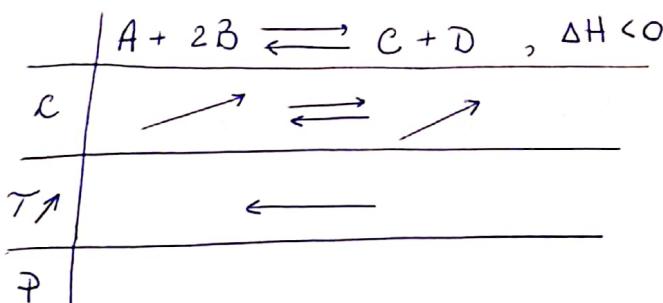
Procesele chimice sunt spontane dacă ~~o legătura asemănătoare~~ $\Delta G / \Delta F$ nu este mai mică decât 0.

* Factori care influențează ec.:

- concentrație
- temperatură
- presiune

Principiul lui Le Chatelier

Dacă asupra echilibrului chimic se aplică un factor perturbator atunci echilibrul chimic se va deplasa în sensul diminuării acțiunii factorilor perturbatori. factorului perturbator.



Obs: Presiunea influențează doar echilibrele în care are loc o variație de volum, implicit de moli.

Astfel că dacă într-un sistem presiunea crește ec. se va deplasa în sensul ~~mai~~ mici nr. de moli.

Cinetica reacț. chimice

O reacț. chimică este def. de 2 morfimi principale, temperatură, const. de啮ăză, endim de reacț.

$$V = -\frac{d c_A}{dt}$$

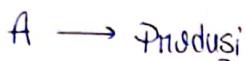
$$V = k c_{A_1}^{v_1} \cdot c_{A_2}^{v_2} \cdots c_{A_i}^{v_i}$$

$$v_1 + v_2 + \dots + v_i = m \text{ (ordim de reacție)}$$

În funcție de ordinul de reacție, reacț. se clasifică în:

- * reacț. de ordim I
- * reacț. de ordim II, III ... m.

Reacție de ordim I



$$\Rightarrow \frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A \rightarrow - \int_{c_{A_0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = k_1 \int_0^t dt$$

$$\downarrow \\ k_1 = \frac{1}{t}$$

$$-\frac{\ln |c_A|}{c_{A_0}} = k_1 t \rightarrow \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A_0}}{c_A} = k_1$$

$$0 \quad c_{A_0} = a$$

$$t \quad c_A = a-x$$

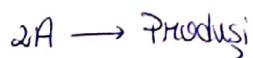
$$\boxed{k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}}$$

$t_{1/2}$ reprezintă timpul în care concentrația inițială a reacț. ajunge la jumătate.

$$t_{1/2} \quad c_A = a/2$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{\frac{a}{2}} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \cdot \ln 2 = \frac{2,303}{k_1} \cdot \lg 2$$

Cineva reacț. de ordim II



$$V_R = -\frac{dc_A}{dt} \quad \Rightarrow \quad - \int_{c_{A_0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = k_2 \int_0^t dt$$

$$V_R = k_2 \cdot c_A^2$$

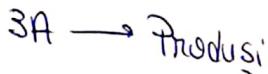
$$-\left(\frac{c_A^{-1}}{-1}\right) \Big|_{c_{A_0}}^{c_A} = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A_0}} = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

(4)

$$t_{1/2} = \alpha/k$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \alpha} = \frac{1}{k_2} \cdot \alpha^{-1}$$

Ordin III



$$k_3 = ?$$

$$t_{1/2} = ?$$

$$-\int_{CA_0}^{CA} \frac{dCA}{CA^3} = k_3 \int_0^t dt$$

$$-\left(\frac{CA^{-2}}{-2}\right) \Big|_{CA_0}^{CA} = \frac{k_3}{2} \cdot t$$

$$\frac{1}{t} \left(\frac{1}{2CA^2} \Big|_{CA_0}^{CA} \right) = k_3$$

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{CA^2} - \frac{1}{CA_0^2} \right) = k_3 \Rightarrow \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) = k_3$$

$$t_{1/2} \quad CA = 0/2$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{k_3} \left(\frac{1}{2(a-\frac{a}{2})^2} - \frac{1}{a^2} \right) = \cancel{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{k_3} \cdot a^{-2}} \quad \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{k_3} \cdot a^{-2}$$

Dependență ușoară de reacție de temperatură

Légia lui Arrhenius : $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

$k = \text{const. de ușoară}$

$A = \text{factor } \approx \text{proportional prop. cu nr. de coliziuni și eficiente din sistem.}$

$E_a = \text{energie de activare (repr. min. măsură de energie pt. ca un reacțant să treacă în produs de reacție)}$

Semn. fizică & chimică a energiei de activare \Rightarrow din teoria complexului activat.

Conform acestui tipuri reacțanți în drumul lor spre prod. de reacție trec printr-o stare intermedieră numită complex activat.

Aceasta stare este caracterizată de:

\rightarrow timp de viață foarte scurt (milisec.)

\rightarrow se află în echilibru cu reacț. și poate trece în produsul de reacție

\rightarrow are energie mai mare decât cea a reacț. și mai mare decât a prod. lor.

- Electrolyt = substanțe care conțin ioni liberi metalei
 - ↓
 - la aplicarea unei tensiuni electrice asupra lor
 - ⇒ conduce un curent electric între punctele de aplicare a tensiunii (ELECTROZI)

Electrod = conductor electric folosit pt. a face contact cu o parte a unui circuit nemetalic

1) CATOZI → e⁻ pleacă din „conductorul” ieratic prin iani încărcati negativ

2) ANOZI → primește e⁻ de la iani negativi

Catozi $\xrightarrow[\text{devine (+)}]{\text{dă e}^-}$ „conductorul” ieratic (iani negativi) $\xrightarrow[\text{devine (-)}]{\text{dă e}^-}$ Anozi
 catozii și anozii sunt electrozi!

Redirecție dezfațurării tract. la electrozi

- CATOD
- * potențial standard (+) ⇒ iani se reduc mai ușor la catod (primește e⁻)
 - * cationii $E_{He^{+}/He}^{\circ} > E_{H^{+}/H_2}^{\circ}$ (val. pozitivă a potenț.)
 - * cu joante negativi NU se reduc la catod
 - * cationii cu $E_{Ae/Ae^{+3}}^{\circ} < E_{He^{+}/He}^{\circ} < E_{H^{+}/H_2}^{\circ}$ se reduc la catod simultan cu H₂O
 - $$\begin{cases} M^{+\pm} + \cancel{z}e^- \rightarrow M \\ \cancel{z}H_2O + \cancel{z}e^- \rightarrow \frac{\cancel{z}}{2}H_2 + \cancel{z}OH^- \end{cases}$$
 - * dacă sunt mai mulți cationi la electrozii se reduc la catod dacă iani în ordinea mășorării $E_{He^{+}/He}^{\circ}$

- ANOD * ordinea dep. de prezenta molec. de H_2O și de ox.
- anodului $\xrightarrow{\text{securică}}$ inox (insolubil) : oxidare anodă
sau molec. H_2O
- * anodulă nu conțin O_2 se oxid. usor
iar $E^{\circ}_{Mn^{2+}/Mn} < 0$ mai mare \Rightarrow oxid. mai ușoară
- * conțin $O_2 \Rightarrow$ nu se oxid. la anod, dar se oxid. H_2O
- $$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$
- inox/ securică $\Rightarrow Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
(dezvoltare anoxi)

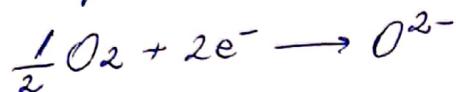
Legi de oxidație

Procesul de oxid. și formarea a filmelor de oxid are mai multe etape:

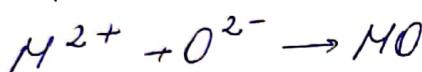
1) Difuzia ionilor met. și a electronilor dimitea cu cristalizare → Smet.

2) Dif. O₂ din mediul aerului → Smet.

3) Etapa electrochimică = ionizarea O₂:



4) Reacție chimică:



Oxid pseudomorf - paralel. la fel de rea între film și met. de protecție
 ↓
 mai gros ⇒ protecție

Legi circuitice de creștere a filmului (în concord. cu urmă)

I Legia liniară (alcalină) $\alpha < 1$

$$y = y_0 + \frac{dy}{dx} x \quad y = \text{grăsimile film}$$

$$\frac{dy}{dt} = K \Rightarrow dy = K \cdot dt \Rightarrow y = Kt + c \cdot t$$

$$\Rightarrow \boxed{y = y_0 + Kt} \quad y_0 = \text{grăsimile film pseudomorf}$$

Prin astfel de pelicule ⇒ O₂ poate difuza ușor

II Legia parabolica (metale uzuale tehnice - Fe, Ni, Cu, Zn)

$$\boxed{y = \sqrt{Kt} + y_0}$$

$$\alpha > 1$$

O₂ format → o jumătate gros

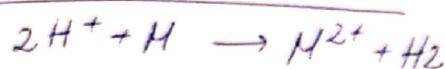
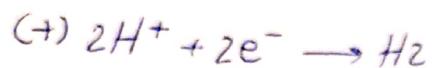
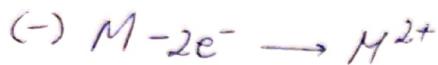
III Legia logaritmica

$$\boxed{y = y_0 + \ln Kt}$$

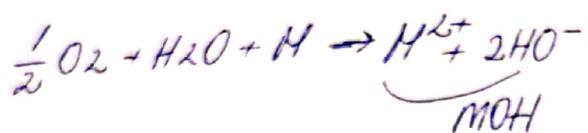
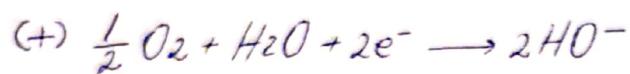
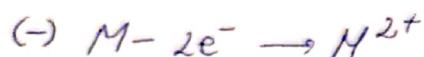
O₂ inoxidabilă $1 < \alpha < 2,3$ (cele mai bune)

Catodioxigena electroquimico - umedo

M. ACID \rightarrow Dep. de H₂



M. NEUTRU / ALCALIN \rightarrow dep. de O₂
(BAZE)



CHIMIE - Curs 6

Influența temp. asupra vitezei de reacție

$$K = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

A - factorul preexponential

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow E_a = R \lg \alpha$$

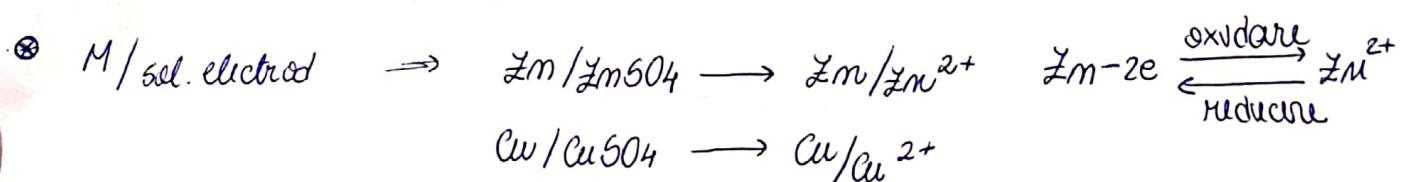
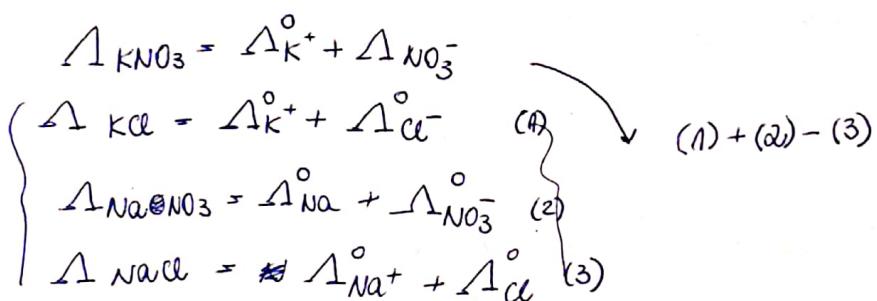
Rel. lui Arrhenius pt. 2 temp.

$$k_{T_1} = \frac{A \cdot e^{-E_a}}{RT_1} ; k_{T_2} = \frac{A \cdot e^{-E_a}}{RT_2}$$

se face raportul, se logaritmizează $\Rightarrow E_a$

Reacții catalizate

→ se petrec în prezența catalizatorului, care modifică viteză catalizator → subst. care acționează asupra mecanismului



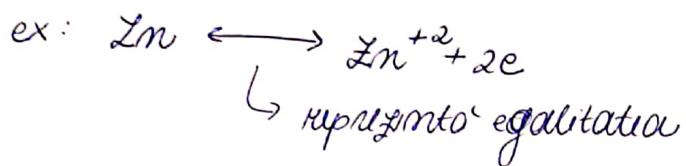
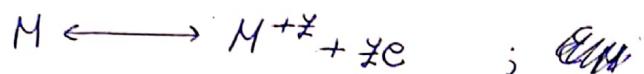
Depolarizant = orice molecule din soluție care poate prinde e-.

* Oxidare $S^{2-} \xrightarrow{-2e^-} S^{\circ}$ cu se obține = forma oxidata

* Reducere $S^{2-} \xleftarrow{+2e^-} S^{\circ}$ = forma redusă

Ec. lui Nernst: $E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_i}{a_{i,i}}$ activitatea ianăică

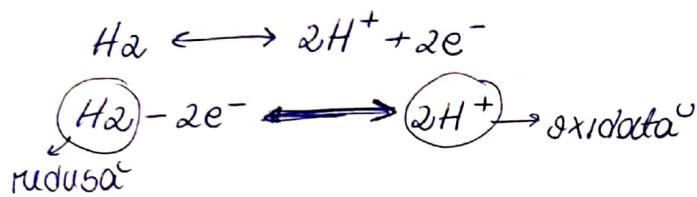
Elect. de spăta I



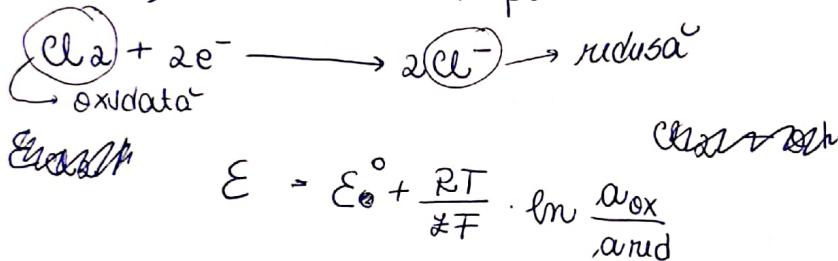
Elect. de gaz = mișcări cu fundat în gaz

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}} \quad (\text{forma generalizată a formulei})$$

Electroful de H



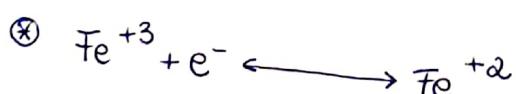
* Det. potențialul lui Nernst pt.:



$$\alpha_{Cl_2} = P_{Cl_2}$$

$$\mathcal{E}_{\text{decaz}} = \mathcal{E}_{\text{anox}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Cl_2}}{\alpha_{Cl^-}^2}$$

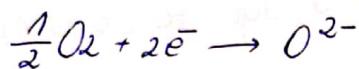
$$\mathcal{E}_{Cl^-/Cl_2} = \mathcal{E}_{Cl^-/Cl_2}^\circ - 0,303 \cdot \frac{RT}{F} \ln \alpha$$



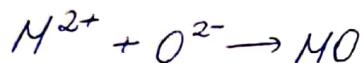
legi de crustere a filmului de oxid

• Procesul de oxidare și de formare a filmului de oxid presupune mai multe etape:

- 1) Difuzia ianilor metalici și a ianilor din rebașa cristalelor spre suprafață metalică
- 2) Difuzia O_2 din mediul oxiziv spre suprafață metalică
- 3) Etapa electrochim. de ionizare a O_2



- 4) Reacț. chimică proprie - îsa



• Dacă filmul de O_2 format pe suprafață are parametrii de rezistență identice cu cei ai metal. din care provine s.m. Oxid PSEUDOMORE.

→ în general, nu oferă proprietăți protectoare suprafață metalică

• → creșterea în grosime ⇒ un oxid cu parametrii proprii de rezistență care poate asigura protecție materialului metal.

• Există 3 legi cîmetice de creștere a filmului de oxid, care sunt în directă corelație cu vîr. de oxidare a mat. metal.

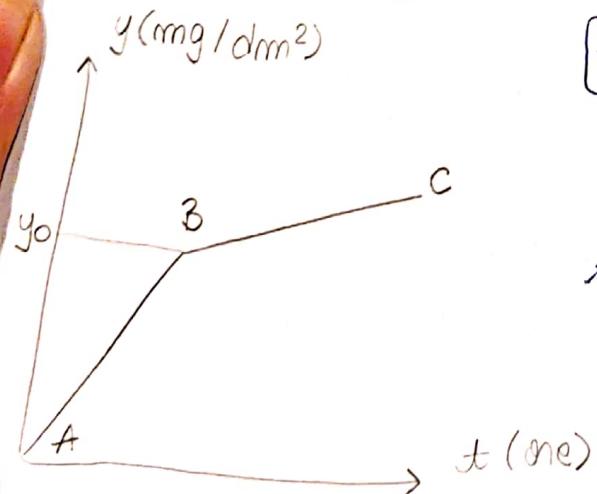
1) Legea Limiară

• (f) unde mat. pt. care vîr. de oxidare e const. în timp

$$v_{ox} = \frac{dy}{dt} \quad y = \text{grosime}$$

$$\frac{dy}{dt} = k \rightarrow y = kt + c$$

$$y = y_0 + kt$$



După această lege se oxidează metalele alcătuite și alcăluite și alcăluite pătrângătoare pt. care coef. de expunere este mai mic de 1.

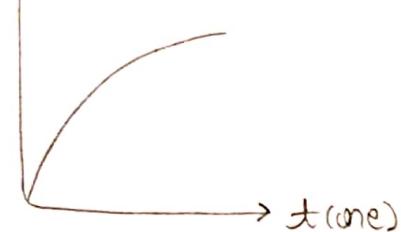
①

2) Parabolica

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\kappa}{y} \xrightarrow{\text{integ.}} y dy = \kappa t$$

$$\Rightarrow \boxed{y = \sqrt{\kappa t + c_1}}$$

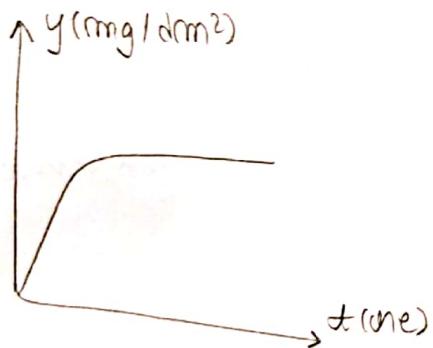
y (mg/dm²) imens prop. cu pelicula filmului de oxid



- După această lege se oxidează materialele metalice

3) Logaritmica

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\kappa}{ey} \xrightarrow{\text{integ.}} \boxed{y = \ln \kappa t + c_2}$$



\Rightarrow difuzia oxigenului, pelicula de oxid este închimată dat. fenomenelor de polarizare legate de conductivitatea electrică a oxidului metallic de pe suprafață.

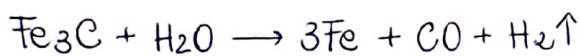
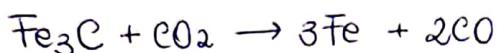
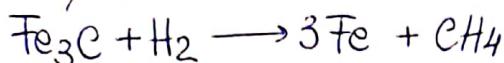
(ex:) Au, Pt, titan, .. aliaje ale lor

Obs: În general, mat. metalice la temp. înalte se oxidează ~~pe~~

Forme de conogjune chimico-

1) DECARBURAREA = micșorarea conținutului de C din oțel
în urma descompuneri cemicantei din straturile
superficiale ale prezelor de oțel pe o adâncime
variabilă și poate ajunge până la cărnea mm.

- La baza procesului stau următoarele reacții:
 \rightarrow ammitătoare



- Procesul depinde de conținutul de C și se bazează pe faptul că
difuzia aceluia din Fe_3C este mai rapidă decât procesul de oxidare
propriu-zis.
- De asemenea, procesul este practic d.p. cu temp. la care lucraza
presa; astfel încât $T \uparrow \Rightarrow$ adângăt adâncimia straturii
de carburant.
- Pt. a diminua capacitatea de decarburare - o unui oțel
se adaugă în comp. acestuia - Al sau Bălhram.

2) NITURARE și CARBURARE - utilizat pt. a se mări duritatea supraf.
metalice. În acest scop, în atmosf.
temperată și în vîndreță se va forma
pe supraf. metalice un strat de nitru
sau carburat în fct. de unde va fi utile
presa

3) FRAGILIZAREA
OȚELULUI - procesul de oxidare elimină a Cu și Al sub
acțiunea aci H_2 .

- au mai mulți mecanisme de desfășurare:

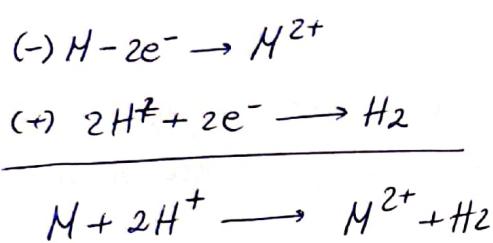
1) sub forma unei decarbonizări



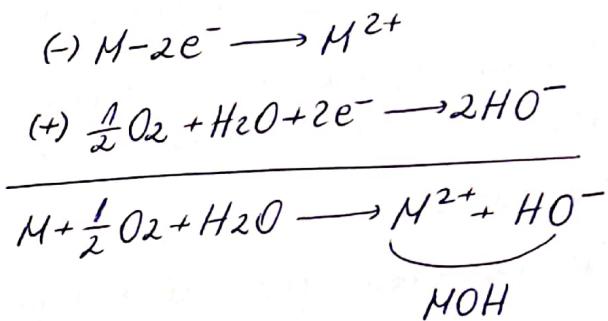
(3)

- 2) formarea de sol. solid de H_2 în Fe (stabilă la $150 - 200^\circ C$, iar la $> 400^\circ C$ se descompune)
- 3) apărări apărindu de fisuri de calunge cristalizat. formări produselor de corozie sau a gazului metan care exercită presiune internă asupra structurilor cristaline.
- 4) acumulare de H_2 în defectele de rețea

* Corozie ^{cu} depolariz. de H_2 (acide)



* Corozie ^{cu} depolariz. de O_2 (neutră + alcalin)



Coroziunea matr. metalice

→ distrugerea metalelor și aliaj. în mod spontan și invinsibil sub acțiunea factorilor chimice, electrochimice, precum și biologici

* Clasificare: 1) mecanismul react. chimice

→ chimică

→ electrochimică

* Chimică (useata) are loc în gaze la t° înalte și în lipsa apelor lichide.

* Electrochimică (umeda) - prezenta umidității în sist. sau a unui mediu bun conductor de elect. (acizi, baze, sămuri)

2) modul și distribuția atacului coroziv

→ generală (toată suprafața materialului este afectată de procesele de coroziune, poate fi uniformă - când în atacul coroziv și adâncimea acestuia este același pe întregă S și neuniformă - d.f. porțiuni ale matr. met sunt afectate în mod d.f. de procesele corozive)

→ locală (atacul localizat pe d.f. porțiuni ale matr., răstul materialului rămasând neafectat)

• se cunosc mai multe forme:

→ coroz. în pitting (în pet. sau în cîmpuri)

→ coroz. în eroare cravasă

→ coroz. galvanică

→ coroz. selectivă

→ coroz. ister / intracrustală

→ coroz. fărântă sub tensiune mecanică

* Coroziunea este caract. de parametrii:

→ viteză de coroziune

$$\circ V_{cor.} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} [g/m^2 \cdot s] \quad \circ K_{cor.} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} [g/m^2 \cdot \#]$$

• I_p (indicul de penetratii) - scăderea grosimii medii a mat. metalice într-un an

(7)

$$y_p = \frac{24 \times 365 \times K_g}{100 \mu} \text{ sau } y_p = \frac{K_g}{\mu} \cdot 8176 \text{ (mm/an)} \quad t = \frac{\mu}{8176 \cdot K_g}$$

- Indice voltmetrie de O₂ — contact. proc. de coroz. ce are loc în mediul neutru sau alcalină
rapr. val. de O₂ în c.m. ce se degajă în mediile menționate
- Indice volumetric de H₂ — vol. de H₂ degajat în procesul de coroz. în mediu acid

$$K_V = \frac{\Delta V}{S \cdot t}$$

~~Variatia rezistenței elect. a probelor metalelor~~

$$K_E = \frac{R_2 - R_1}{R_1 \cdot t_{100}}$$

- * Coroziunea chimică — degradare metal și aliaje care se produce în contact cu medii nucențe, mai ales gaze dar și în temperatură nucență, t° înaltă
caract: produsul interacțiunii metal-gaz rămâne în general pe suprafața metalului sub forma de pelicule sau firme de
pelicula poate fi întreruptă în urma procesului de coroziune
coroziuni în gaze uscate și conținut O₂

~~Coroz. chimică~~ → oxidație met. + aliaj. t° > 100°C
(fără H₂O lichid)

- ⇒ (H) metal tehnic se acoperă cu un strat de oxid
pt. că pelicula de oxid să fie protectivă:
- 1) o anumită grosime
 - 2) stabilitate fizico-chimică
 - 3) aderență, compacță, lipsită de fisuri
 - 4) prop. mecanice superioare pt. a rezista

Crit. dată de Pilling și Bedworth

$\alpha = \text{coef. de expansiune}$

$$\alpha = \frac{V_{\text{oxid}}}{V_{\text{metal}}}$$

$\alpha > 1 \Rightarrow$ protecție

$$V_{\text{oxid}} = \frac{M_{\text{oxid}}}{d_{\text{ox}} \cdot M}$$

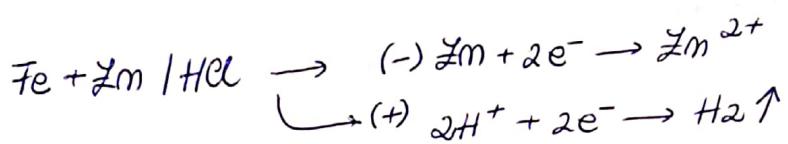
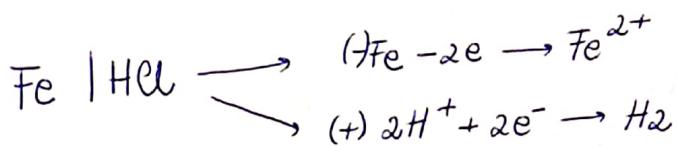
d = densitate
M = grăuțate metal

$$V_{\text{metal}} = \frac{A_{\text{metal}}}{d_{\text{met}}} \quad A = \text{masă at.}$$

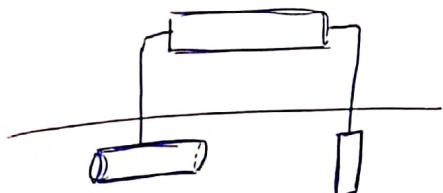
n = număr atomi

CHIMIE - CARS

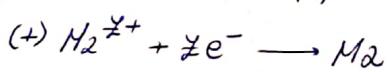
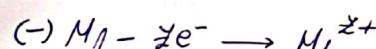
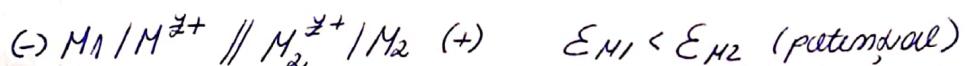
Anexi de sacrificiis



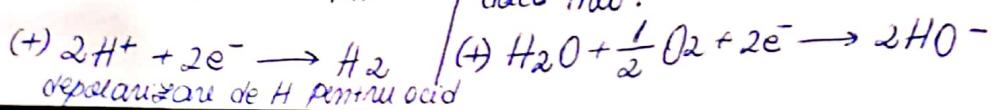
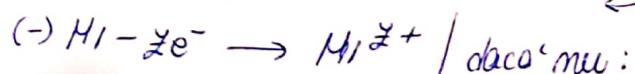
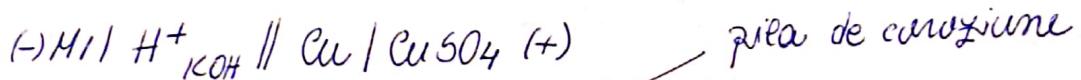
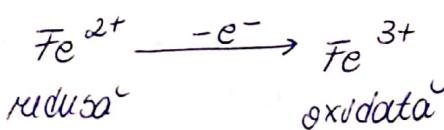
sursă extensată de curant



O pila inversora este de forma:



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{\cancel{Z}F} \ln \alpha_{Ox} \quad \text{Forma potentialului}$$



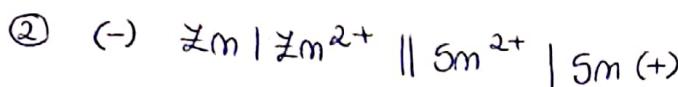
$$\text{Tensiunea electrică mat. a plăcii: } E = E^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha_{\text{oxid}}}{\alpha_{\text{red}}}$$

$$E^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ$$

$$m = K \cdot \gamma \cdot t, \quad K = \frac{A}{ZF}$$

$$\gamma = \frac{m_{\text{pract}}}{m_{\text{tear}}} \cdot 100 \quad ; \quad \gamma = \frac{\gamma_{\text{tear}}}{\gamma_{\text{pract}}} \cdot 100$$

Aplicații:



a) $E_1 = ?$, $E_2 = ?$

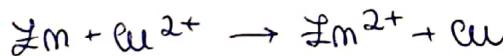
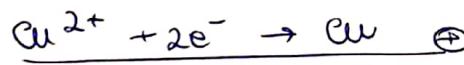
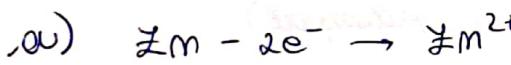
b) $K_{1,2} = ?$

$$c_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{Sm}^{2+}} ; \quad c_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{Cu}^{2+}}$$

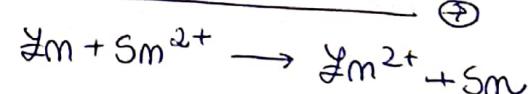
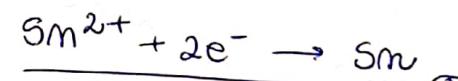
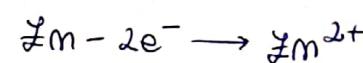
$$E_{\text{Zn}}^\circ = -0,76 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}}^\circ = 0,34 \text{ V}$$

$$E_{\text{Sm}}^\circ = -0,13 \text{ V}$$



$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{2K} \cdot \ln \frac{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}}$$



$$E_2 = \dots$$

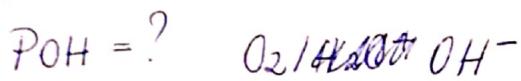
b) $K_1 = \frac{c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cu}}}{c_{\text{Zn}} \cdot c_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{c_{\text{Cu}^{2+}}} = 1$

$$= \frac{E_{\text{Zn}}^\circ}{E_{\text{Cu}}^\circ} = 0,44$$

K₂ analog

$$\ell_{\text{Cu}} = \ell_{\text{Zn}} = 1$$

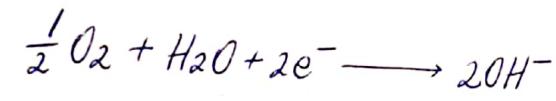
Prin convenție



$$\mathcal{E}^\circ = 1,28 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{O_2/OH^-} = 1,34 \text{ V}$$

$$P_{O_2} = 1 \text{ atm}$$



$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_O^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(O_2)^{1/2}}{(OH^-)^2}$$

$$1,28 \quad 1,34 \\ 1,34 = 1,28 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{(OH^-)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{-0,06}{0,06} = \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{(OH^-)^2} \quad | \cdot 2 \\ \frac{-0,06}{0,06} = -\frac{0,059}{2} \cdot \lg OH^-$$

$$\Rightarrow \underbrace{\lg OH^-}_{= -\frac{2 \cdot 0,06}{0,059}} = \frac{0,12}{0,059}$$

$$P_{OH} = 2,03 \text{ atm}$$

Dacă $P_{O_2} = P_{Oxid}$
⇒ echip. termodynamice

$P_{OH} > P_{O_2} \Rightarrow$ exidul
nu este stabil

Dacă $P_{O_2} > P_{Oxid} \Rightarrow$
exidare metal peste
termodynamice posib.

• ① (-) Zn / H_2SO_4 || Cu (+) irrevocabila'

② (-) Zn / $ZnSO_4$ || $CuSO_4$ / Cu (+) } revocabila'

③ (-) Ni / $NiSO_4$ || $CuSO_4$ / Cu (+) } (afundate în sol. proprie)

② (-) Zn - $2e^- \rightarrow Zn^{2+}$

(+) $\underline{Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^{\oplus}}$

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

① (-) $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$

(+) $\underline{2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow}$ \oplus

$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \uparrow$

• React. de conozume pe aliajeli:

Zn-Cu ; Zn-Fe ; Al-Ni ; Sm-Cu ; Fe-Cr

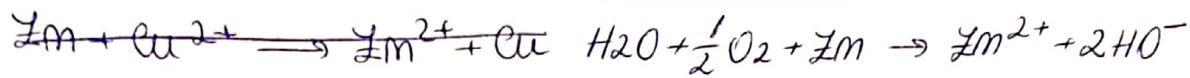
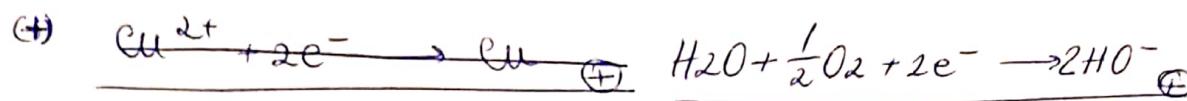
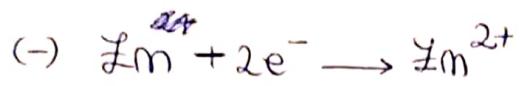
Atm. umedă: $\mathcal{E}_{Fe} = -0,44 \text{ V}$ $\mathcal{E}_{Cr} = -0,56 \text{ V}$ $\mathcal{E}_{Ni} = -0,23 \text{ V}$

$\mathcal{E}_{Zn} = -0,76 \text{ V}$ $\mathcal{E}_{Cu} = 0,34 \text{ V}$

$\mathcal{E}_{Sm} = -0,13 \text{ V}$ $\mathcal{E}_{Al} = -1,76 \text{ V}$

(3)

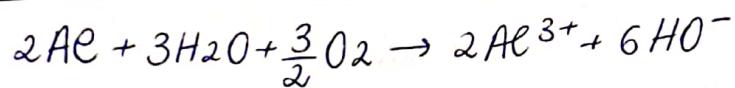
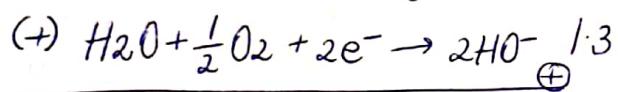
Zn - Cu



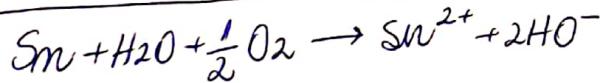
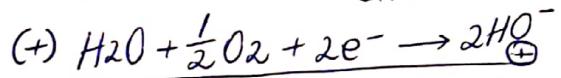
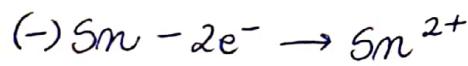
Zn - Fe



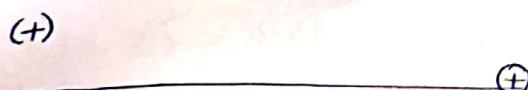
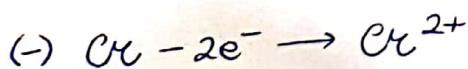
Ae - Ni



5m - Cu

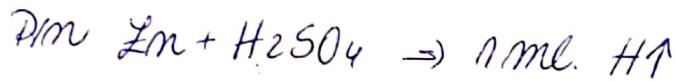


Fe - Cu



$$\text{Panta } Zn = 40 \text{ cm}^2$$

$$Ni = 20 \text{ cm}^2$$

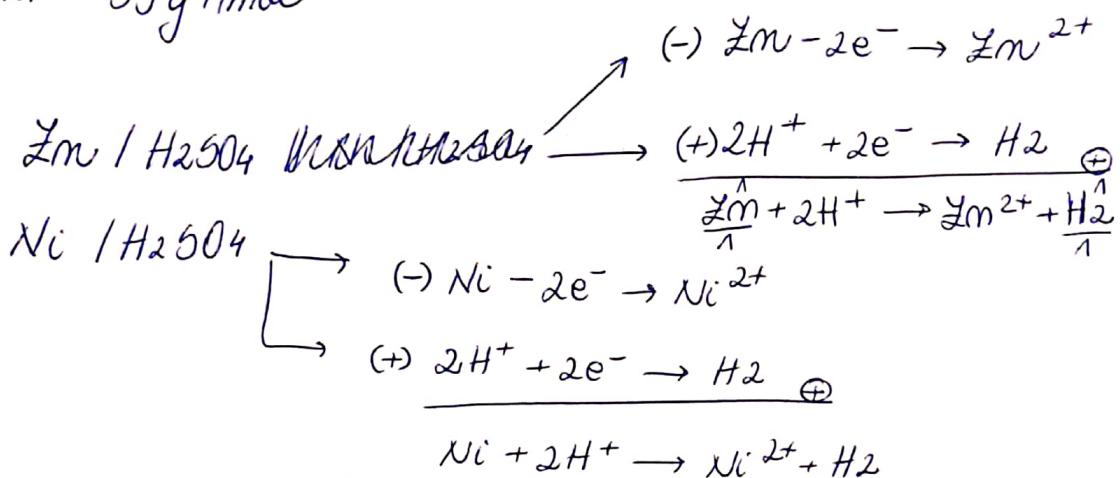


$$V H_2 \text{ pentru Ni în 60 min} = 0,5 \text{ ml}$$

Să se arate că cele 2 metale au ucarcare mai mare, imediată născ. și de la început.

~~A~~ $Zn = 65 \text{ g/mol}$

$A_{Ni} = 59 \text{ g/mol}$



$$u_{car.} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

$$65 \text{ g Zn} \dots \dots \dots 1 \text{ ml H}_2 \dots \dots \dots 22,4 \text{ e} \\ \dots \dots \dots 10^{-3} \text{ e}$$

$$\Delta m \text{ Zn} \dots \dots \dots$$

$$\Rightarrow \Delta m = \frac{65 \cdot 10^{-3}}{22,4}$$

$$u_{car Zn} = \frac{\frac{65 \cdot 10^{-3}}{22,4}}{40 \cdot 10^{-4} \cdot 60 \cdot 60} \quad (S = 40 \text{ cm}^2) \\ \quad \quad \quad (t = 60 \text{ min})$$