

ABORDAREA BAZICITĂȚII OXIZILOR PE CALE TERMODINAMICĂ

THE OXIDE BASICITY APPROACH ON A THERMODYNAMIC WAY

The direct calculation of basicity of the oxides using the thermodynamic way, starting from the formation free enthalpy, leads to interesting results, especially for the oxides with maximum 50% ionic character, confirming a correlation between pB and $\Delta^f G_{298}$. For more basic oxides the approximations made by Pauling become to large.

It is confirmed the determining role of the difference of the basicity between the reactants, concerning the rate and the step of the reaction that is clear understood via the correlation between ΔpB and reaction free enthalpy. On this base a relation has been established which allows to calculate the equilibrium constant taking into account the stoichiometry and the temperature.

ПОДХОД К ОСНОВНОСТИ ОКИСЛОВ ТЕПЛОДИНАМИЧНЫМ ПУТЕМ

Непосредственный расчет основности окислов теплодинамическим путем, исходя от свободного теплосодержания образования получаем интересные результаты, в принципе, в случае окислов удельного веса ионного в характера менее 50%, подтверждая наличие соотношения между pB и $\Delta^f G_{298}$. Для более основных окислов допустимые приближения Паулинга становятся более высокими.

Подтверждается определяющая роль разницы основности между реагентами, относительно скорости и степени повышения реакции, выявленное простой корреляцией между ΔpB и свободного теплосодержания реакции. На этой основе разработана соотношение, которое позволяет вычисление постоянно равновесия на основе ΔpB , учитывая стехиометрию и температуру.

1. Introducere

Teoria electronică a lui Lewis definește acidul drept orice specie capabilă de a accepta o pereche de electroni pentru a forma o legătură covalentă cu donorul, iar baza este orice specie care poate dona o pereche de electroni pentru a forma o legătură covalentă cu acceptorul [1]. În sens Lewis, ionul de oxigen poate fi definit ca o bază datorită caracterului donor și a posibilităților de formare a unor legături $p-p$ și $p-d$ cu atomii formatori asumându-și și stări de hibridizare diferite [2, 3]. Ionii formatori, prin caracterul lor acceptor, pot fi considerați drept acizi Lewis.

Într-o legătură covalentă electronegativitățile celor doi atomi, respectiv proprietățile lor donoare sau acceptoare de electroni se echilibrează într-un mod specific legăturii nou formate. În aceste condiții, cei doi atomi se încarcă cu sarcini parțiale de semn contrar, iar legătura capătă o anumită pondere a caracterului ionic.

Folosind cunoscuta relație a lui Pauling [4]:

$$P_{ci} = 100 \cdot [1 - e^{-0,25(X_A - X_B)^2}] \quad (1)$$

se poate obține ponderea caracterului ionic al legăturii (P_{ci}), pe baza electronegativităților celor doi atomi, X_A și X_B .

Baltă și colaboratorii [3, 5-7] au folosit ca măsură a bazicității ponderea caracterului ionic al legăturii, care reflectă valorile puterii donoare și acceptoare de electroni la care au ajuns cei doi atomi. S-a introdus astfel noțiunea de *pondere a bazicității* pB exprimată în procente. Considerându-se că O^{2-} are, în principiu, cea mai mare putere donoare de electroni, dovedită și de potențialul de ionizare extrem de mic, între $-6,5$ și $-7,37$ eV, i s-a atribuit valoarea pB maximă, respectiv $pB = 100\%$. Baltă și Radu au obținut relația:

$$\lg pB = 1,9 \cdot (NC)^{0,02} - 0,023 \cdot Pi/NC \quad (2)$$

în care NC reprezintă numărul de coordinare iar Pi este potențialul de ionizare al cationului.

2. Calculul P_{ci} utilizând entalpia liberă de formare

În intenția de a găsi și alte căi de calculare a ponderii bazicității, a atras atenția încă una din numeroasele idei inovatoare cuprinse în cartea lui Pauling [4,8]. Este vorba de constatarea că excesul energiei legăturii dintre doi atomi diferiți față de media energiei legăturilor dintre atomii de același fel este reflectat de entalpia de formare a substanței respective. Acest exces de energie a legăturii este corelat direct cu diferența de electronegativitate, așa încât entalpia de formare Q poate fi exprimată prin relația:

$$Q = 23 \cdot \sum (X_A - X_B)^2 - 26 \cdot n_O - 55,4 \cdot n_N \quad (3)$$

în care $26 \cdot n_O$ și $55,4 \cdot n_N$ sînt corecții raportate la cîte un atom pentru cazurile în care legăturile sînt cu oxigenul sau cu azotul care, în stare gazoasă, au legături duble, respectiv triple, mai energice decît două sau trei legături simple iar diferența între electronegativitățile atomilor legați se însumează pentru numărul de legături existente în moleculă. Q se referă la elementele în stare gazoasă dar, admițînd o anumită aproximație se poate folosi entalpia de formare a substanțelor în stare standard. O altă aproximație care trebuie acceptată este că nu apar legături duble sau triple mai energice decît 2 sau 3 legături simple.

Din relația (3) se poate astfel obține $(X_A - X_B)^2 = (\Delta X)^2$ care introdusă în relația (1), permite obținerea P_{ci} , respectiv pB , pe o a treia cale față de cele discutate anterior.

În încercarea de a folosi această cale în cazul oxizilor a fost întîmpinată dificultatea că noțiunea de mol, legată de formula moleculei respective, este mai puțin clar definită în cazul oxizilor în stare solidă. Poliedrul elementar pare să indice mai clar atît numărul de legături cît și numărul de atomi de ... Pe de altă parte Q este calculată pentru formula chimică. Relația utilizată este:

$$(\Delta X)^2 = \frac{-\Delta^f G_{298} + 26 \cdot n_O}{23 \cdot n_L} \quad (4)$$

în care ΔX este diferența dintre valorile electronegativităților celor doi atomi, $\Delta^f G_{298}$ este entalpia liberă de formare a oxidului iar n_L numărul de legături luate în considerare în suma din relația (3).

Pentru a facilita compararea datelor, rezultatele obținute pe diferite căi sînt trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

Oxidul	$-\Delta^f G_{298}$ (kcal/mol)	NC	$P_{ct}(X)$ (%)	$P_{ct}(Q_1)$ (%)	$P_{ct}(Q_2)$ (%)	pB (%)
SiO ₂	202,83	4	51,45	49,97	49,97	49,40
B ₂ O ₃	282,60	3	43,02	47,16	44,16	44,80
P ₂ O ₅	322,40	4	38,73	38,84	33,43	38,00
Li ₂ O	134,20	3 4	79,04		58,13	79,60 83,60
Na ₂ O	90,0	3 5 6	81,55			79,95 86,80 89,00
K ₂ O	76,97	4 9	83,84		42,86	84,81 94,20
MgO	136,13	4	73,35	58,57	64,03	73,60
CaO	144,40	5 6 8	79,04			80,83 83,80 88,42
SrO	138,80	5 8	79,04		59,17	83,80 88,90
BaO	126,30	5 7 8	81,55		56,30	82,44 87,61 89,52
Al ₂ O ₃	378,20	4 6	63,21		54,13 56,24	61,60 72,49
PbO	45,25	4 8	51,45		41,05 55,56	51,42 72,38

În primele trei coloane sînt trecuți oxizii și unele din datele luate în calcul. Valorile $\Delta^f G_{298}$ au fost luate din [9]. În coloana 4 sînt trecute valorile P_{ct} obținute cu relația (1), notate $P_{ct}(X)$, deci pe baza electronegativităților, avînd deci semnificația unor date primare cu care se compară valorile obținute pe alte căi. În coloana 5 sînt trecute valorile, notate $P_{ct}(Q_1)$, obținute folosind relația (4) pentru calcularea $(\Delta X)^2$ care se introduce apoi în relația (1). În relația (4) s-au introdus n_o și n_L conform formulei oxidului adică folosind exact modul de calcul indicat de Pauling.

În cazul valorilor din coloana 6 mersul calculului a fost același dar pentru n_o s-a luat $NC/2$ considerînd că numărul de atomi de oxigen aparținînd efectiv ionului central sînt echivalenți cu jumătate din ionii de oxigen coordinați, valorile obținute fiind notate $P_{ct}(Q_2)$. Pentru n_L s-a luat produsul dintre numărul de atomi din formulă, în afară de oxigen, și cifra de oxidare a atomului respectiv. În ultima coloană sînt trecute valorile pB obținute cu relația (2). Toate aceste mărimi au fost exprimate în % pentru a putea fi comparate direct.

Se poate remarca apropierea dintre $P_{ct}(X)$, $P_{ct}(Q_1)$ și $P_{ct}(Q_2)$ în cazul principalilor oxizi formatori, deși apar și diferențe de pînă la 4-5%. Pentru ceilalți oxizi prezenți în tabel diferențele sînt cu mult mai mari, ajungînd și la 20%. Se poate deduce de aici că această cale, bazată pe entalpia de formare, este aplicabilă pentru oxizii în care ponderea caracterului ionic este mai mică decît 50%, pentru ceilalți oxizi

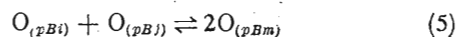
(intermediari, modificatori), diferențele față de $P_{ct}(X)$ sînt exagerat de mari. Această situație ar putea fi explicată prin faptul că aproximațiile admise de Pauling devin prea grosolane odată cu creșterea P_{ct} peste 50%.

Comparînd $P_{ct}(X)$ cu pB se subliniază constatarea evidențiată în altă lucrare [5], ca valorile obținute pe cele două căi sînt practic identice numai pentru anumite numere de coordinare: $NC = 3$ la Li₂O și Na₂O, $NC = 5$ la CaO, SrO și BaO, $NC = 4$ la Al₂O₃ și PbO, ceea ce sugerează ca electronegativitățile Pauling corespund acestor coordinații. Relația (2) oferă deci posibilitatea, suplimentară față de (1) de a lua în considerare și modificarea NC , la care se adaugă și posibilitatea introducerii modificărilor în cifra de oxidare prin potențialul de ionizare respectiv.

Se poate deci conchide că, în principiu, entalpia liberă de formare poate constitui punctul de plecare pentru calculul bazicității dar, pentru majoritatea oxizilor, aproximația este inacceptabilă. Pare totuși evident că puterea donoare de electroni a oxigenului este reflectată puternic de entalpia liberă de formare a oxizilor.

3. Calculul constantelor de echilibru ale reacțiilor dintre oxizi

Este cunoscut faptul că reacțiile dintre oxizi pot fi tratate ca reacții între diferitele specii de ioni de oxigen. Dacă se ia în considerare puterea donoare de electroni a ionilor de oxigen atunci, într-un mod foarte general, reacția se poate scrie sub forma:



în care pB_i și qB_j indică bazicități diferite iar pBm reprezintă de fapt, în cazul topiturilor, o distribuție de valori între anumite limite. Rezultă evident că echilibrul depinde de diferența de bazicitate. Folosind valorile constantelor de echilibru determinate de diferiți cercetători și acumulate în literatură [2] s-a dedus o corelație simplă între constanta de echilibru (K) și diferența de bazicitate (ΔpB) dintre reactanți:

$$\lg K = C \cdot \Delta pB \quad (6)$$

Pentru constanta C s-a aproximat valoarea 0,2. După cum se știe:

$$\ln K = \frac{-\Delta^f G_{298}}{R \cdot T} \quad (7)$$

în care $-\Delta^f G_{298}$ este entalpia liberă de reacție. Forma asemănătoare a acestei relații a condus la ideea de a căuta o corelație între ΔpB și $\Delta^f G_{298}$.

În acest scop s-au calculat entalpiile libere de reacție pe baza entalpiilor libere de formare ale reactanților și produșilor de reacție pentru cîteva reacții din sistemul Na₂O - SiO₂. Se poate considera că oxidul acid SiO₂ este neutralizat treptat prin atașarea pe rînd la cîte un vîrf al tetraedrului a cîte unui ion de sodiu. Reacțiile se pot scrie ca în tabelul 2, în care se dau și mărimile luate în calcul precum și rezultatele obținute cu relațiile (6) și (7). Se precizează că pentru Na⁺ s-a folosit, la calculul pB cu relația (2), numărul de coordinare 5 iar pentru calculul bazicității compușilor s-a utilizat relația:

$$pB = \sum_i pB_i \cdot c_i \quad (8)$$

în care pB_i este bazicitatea fiecărui oxid iar c_i concentrația în fracții de greutate. S-a exploatat, de asemenea, avantajul că relația (7) ține cont și de temperatură.

Nr. crt.	Reacția	$-\Delta'G_{298}$ kcal/mol	ϕB (%)	K rel. (6)	K din rel. (7)	
					1600 K	2100 K
1	$2SiO_2 + Na_2O = Na_2O \cdot 2SiO_2$	67,0	37,4	$3,0 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^7$
2	$Na_2O \cdot 2SiO_2 + Na_2O = 2(Na_2O \cdot SiO_2)$	53,2	24,7	$8,6 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^5$
3	$2(Na_2O \cdot SiO_2) + Na_2O = 3Na_2O \cdot 2SiO_2$	37,8	18,4	$4,7 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^3$
4	$3Na_2O \cdot 2SiO_2 + Na_2O = (2Na_2O \cdot SiO_2)$	31,0	14,7	$8,6 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^3$

Se constată că valorile constantelor calculate în diferite moduri variază în același sens, micșorându-se odată cu saturarea cu sodiu a tetraedrului $[SiO_4]$. Valorile calculate cu relația (7) pentru 2100 K sînt destul de apropiate de cele calculate pe baza $\Delta\phi B$. Se confirmă deci utilitatea relației (7) pentru scopuri orientative, cînd apare în evidență avantajul simplității ei și a comodității utilizării.

Se remarcă, de asemenea, variația paralelă a $\Delta'G_{298}$ și a $\Delta\phi B$, ceea ce a sugerat posibilitatea existenței unei corelații, materializată prin expresia:

$$-\Delta'G_{298} = 1,586 \cdot \Delta\phi B + 9,53 \quad (9)$$

care pentru datele din tabelul 2 are o eroare mai mică de 3%. Pe această bază, relația (7) se poate scrie sub forma:

$$\ln K = \frac{1,586 \cdot \Delta\phi B + 9,53}{RT} \quad (10)$$

Devine astfel posibilă calcularea pe o cale ușor accesibilă a constantei de echilibru a unei reacții între oxizi sau compuși oxidici la orice temperatură, relația (10) îmbinînd avantajele relațiilor (6) și (7). Coeficienții numerici din relațiile (9) și (10) se modifică în funcție de oxidul aflat alături de SiO_2 .

Se evidențiază și pe această cale faptul că mărimile termodinamice reflectă, în cazul oxizilor, puterea de noare de electroni a ionilor de oxigen.

Relația (10) exprimă într-un mod cantitativ ideea că intensitatea reacției între oxizi și gradul de avansare depind de diferența de bazicitate dintre reactanți, justificînd astfel unele corelații evidențiate în alte lucrări [2, 5, 10].

4. Concluzii

Abordarea bazicității pe cale termodinamică se dovedește productivă și interesantă.

Calculul direct al bazicității oxizilor pornind de la entalpia liberă de formare conduce la rezultate interesante, în principiu, în cazul oxizilor cu ponderea caracterului ionic sub 50%, confirmînd existența unei corelații între $\Delta\phi B$ și $\Delta'G_{298}$. Pentru oxizii mai bazici, aproximările admise în relația preluată din [4] devin prea mari.

Se confirmă rolul determinant al diferenței de bazicitate dintre reactanți în ceea ce privește viteza și gradul de avansare al reacției, fapt evidențiat prin corelația simplă existentă între diferența de bazicitate și entalpia liberă de reacție. Pe această bază s-a elaborat o relație care permite calculul constantei de echilibru pe baza $\Delta\phi B$, ținînd seama de stoechiometrie și de temperatură.

BIBLIOGRAFIE

1. Paul, A. — Chemistry of Glasses, London, New York, 1982.
2. Baltă, P. — Tehnologia sticlei, Ed. Didact. și Pedag., 1984.
3. Baltă, P., Baltă, E. — Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State, Ed. Academiei RSR, București, România, Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent, England, 1976.
4. Pauling, L. — The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, New York, Cornell Univ. Press, 1967.
5. Baltă, P., Spurcaci, C. — Mater. de Constr., 15 (1) 27–29 (1985).
6. Baltă, P., Spurcaci, C., Radu, D., Dumitrescu, O. — J. Non-Crystal. Solids, 71, 69–75 (1985).
7. Baltă, P., Spurcaci, C., Radu, D. — Al XIV-lea Congres Internațional asupra Sticlei, New Delhi, 1986, vol. III, p. 23–28.
8. Pauling, L. — Chimie generală, Ed. Științifică, București, 1972.
9. Babuschin, V.I., Matveev, G.M., Mcedlov-Petrosian, D.P. — Thermodynamic of Silicates, Springer Verlag, Berlin, 1985.
10. Baltă, P., Dumitrescu, O. — „Abordarea echilibrului chimic între oxizi prin prisma bazicității” comunicare la Conferința de Chimie și Inginerie Chimică, IPB, oct. 1987.

SEMNALAREA ARTICOLELOR APĂRUTE ÎN LITERATURA DE SPECIALITATE

BETONWERK UND FERTIGTEIL TECHNIK Nr. 1, 1991

R. KRÖMER — Oamenii — sînt cei ce marchează lumea ● P. ERICH — Elemente prefabricate din beton în Europa de Vest ● A. VAN ACKER — Astăzi și în viitor ● R. WALTON — Industria elementelor prefabricate din beton în America de Nord ● L. PESCH — Asigurarea calității și controlul de conformitate ● M. LESHCHINSKY — Îmbunătățirea controlului calității betonului ● D. KNÖFEL SCHOLL — Influența unei atmosfere îmbogățită în NO_2 asupra materialelor de construcție pe bază de ciment ● H. FÉGER — Fabricarea betonului — De la standardul „Low-Tech” la „High-Tech” ● M. PORCHMANN — Blocuri turnate corect din beton prefabricat ● D. SCHROERM — Construcții de fațade și proiectare cu elemente prefabricate din beton.

SILICATES INDUSTRIELS, Nr. 1–2, 1991

Y. CHENG ș.a. — Compozite vitroceramice armate cu dioxid de zirconiu obținute prin presare la cald ● B. DERBY ș.a. — Testele particulei „Iosipescu” pe comozite SiC/Pyres ● P. WANG ș.a. — Dezvoltarea vitroceramicilor și vitroceramicilor armate cu ceramică ● B. SARUHAN ș.a. — Fabricarea și sinterizarea comozitelor cu matrice de nitrură de siliciu ● M. PATEL — Carbură de siliciu din coji de orez ● L. DUPONT ș.a. — Proprietățile electrocinetice ale dispersiilor apoase de $(CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O)$ și $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Rubrică redactată de Elena Petrean