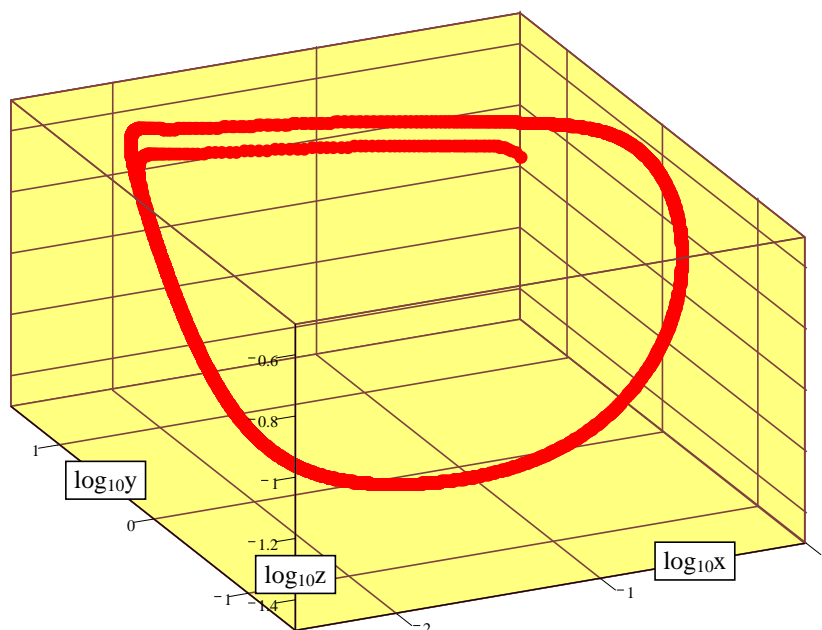


Chimie fizică generală

Lorentz JÄNTSCHI

v2. 28.Feb.2012



Cuprins

1. Structura materiei și informației	2
2. Modele de structură și de proces	19
3. Modelarea stării gazoase	44
4. Principiul I al termodinamicii.....	63
5. Matematica principiului I	82
6. Principiul II al termodinamicii	92
7. Matematica principiului II.....	101
8. Dinamica și echilibrul tranzițiilor de fază	107
9. Dinamica de reacție	119
10. Analiza difuziei	133

1. Structura materiei și informației

§1. De la observație la experiment și la model

(*observație*) Observația este o activitate ce consistă în recepționarea cunoașterii prin intermediul simțurilor sau al instrumentelor. Observația presupune existența unui observator și a unei observabile iar recepționarea cunoașterii realizează abstractizarea rezultatului observației (de exemplu sub formă de numere sau imagini).

(*măsurare*) Măsurarea este o activitate ce presupune executarea a două operații: observarea și înregistrarea rezultatelor observației și depinde de: natura obiectului (material) observat, natura fenomenului (imaterial) observat, de modalitatea de măsurare și înregistrare a rezultatelor observației.

(*element, proprietate, mulțime*) Măsurarea presupune identificarea prealabilă a elementului (e) sau elementelor supuse observației și are ca rezultat obținerea unei proprietăți ($P(e)$) a elementului (e) observat. O serie de măsurători presupune existența unei colecții de elemente distincte - mulțime - în care ordinea poate să nu fie relevantă. Mulțimea vidă (\emptyset) este o mulțime care nu conține nici un element.

(*valoare de adevăr, apartenență, identitate*) Proprietatea (rezultatul unei observații) înregistrată folosind exact una din exact două valori posibile denumite nefavorabile (și notate F sau 0) și respectiv favorabile (și notate T sau 1). Mulțimea valorilor de adevăr ($\{0, 1\}$ sau $\{F, T\}$) este o mulțime în care elementele sunt convențional ordonate ($0 < 1$, $F < T$). Negația logică (\neg) este operația prin intermediul căreia se ajunge de la o valoare de adevăr la cealaltă, în timp ce identitatea logică (\equiv) lasă valoarea de adevăr neschimbată și exprimă faptul că rezultatul unei operații de măsurare asupra a două elemente este același. Prin intermediul valorii de adevăr aplicată elementelor unei mulțimi se ajunge la conceptul de submulțime. Apartenența este proprietatea unui element de a face parte (\in) sau nu (\notin) dintr-o submulțime.

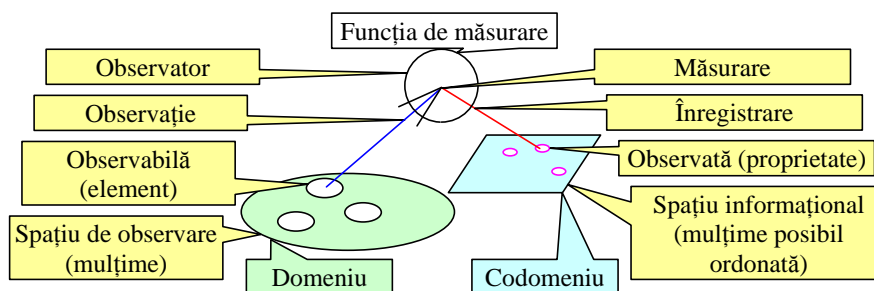
(*produs cartezian, relație binară*) Asocierea notată $S_1 \times S_2$ și definită de $S_1 \times S_2 = \{(e_1, e_2) \mid e_1 \in S_1, e_2 \in S_2\}$ este produsul cartezian al mulțimilor S_1 și S_2 . Submulțimile lui $S_1 \times S_2$ se numesc relații binare iar dacă $S_1 = S_2$ acestea se mai numesc endorelații (în Tabelul 1.1 sunt definite proprietățile (endo)relațiilor binare).

Tabelul 1.1. Relații binare: proprietăți și enumerare

Id	Nume	Definiție	Reprezentanți
RE	Reflexive	$(a,a) \in RE$	$=, \subseteq, , \leq$
CR	Coreflexive	$(a,b) \in CR$ atunci $a \neq b$	$=$
QR	Cvasi-reflexive	$(a,b) \in QR$ atunci $(a,a), (b,b) \in QR$	lim
IR	Ireflexive	$(a,a) \notin IR$	$\neq, \perp, <$
SY	Simetrice	$(a,b) \in SY$ atunci $(b,a) \in SY$	$=, CD, CM$
NS	Anti-simetrice	$(a,b), (b,a) \in NS$ atunci $a \neq b$	\leq
AS	Asimetrice	$(a,b) \in AS$ atunci $(b,a) \notin AS$	IH, $<$
TS	Tranzitive	$(a,b), (b,c) \in TS$ atunci $(a,c) \in TS$	$=, \leq, <, \subseteq, , \Rightarrow, IH$
TL	Totale	$(a,b) \in TL$ sau $(b,a) \in TL$	\leq
TC	Trihotome	exact una din $(a,b) \in TL, (b,a) \in TL, a \neq b$	$<$
ED	Euclidiene	$(a,b), (a,c) \in ED$ atunci $(b,c) \in ED$	$=$
SE	Seriale	$\exists b : (a,b) \in SE$	\leq
UQ	Unicitate	$(a,b), (a,c) \in UQ$ atunci $b=c$	$f(\cdot)$
EQ	Echivalențe	atunci RE, SY, TS	$=, \sim, \equiv, CM, CD, $
PO	Ordine parțială	atunci RE, NS, TS	
TO	Ordine totală	atunci PO, TL	Alfabet, \leq
WO	Bine ordonate	atunci TO, SE	
\perp	Co-prime	cel mai mare divizor este 1	
VT	Adevăr vid	`dacă A atunci B` când $A = \text{Fals}$	
$=$	Egal	atunci RE, CR, SY, NS, TS, ED, EQ	
\leq	Mai mic sau egal	atunci RE, NS, TS, TL, SE, PO, TO	
$<$	Mai mic	atunci IR, NS, AS, TS, TC, SE	
\subseteq	Submulțime	RE, NS, TS, SE, PO	
\neq	Diferit	IR, SI	
DI	Distanță Euclidiană	RE, SI, TS, ED, SE, EQ	
IH	Moștenire	AS, TS	
CM	Congruență modulo n	EQ	
CD	Congruență div n	EQ	
lim	Limita unei serii	RE, QR	
$f(\cdot)$	Funcție matematică	SE, UQ	
inj	Funcție injectivă	$a \neq b$ atunci $f(a) \neq f(b)$	
srj	Funcție surjectivă	$\exists x : b=f(a)$	
bij	Funcție bijectivă	INJ, SRJ	

(*funcția de măsurare*) Conceptul de funcție matematică este strâns legat de conceptul de măsurare. Definiția funcției matematice este reprezentarea informațională a modalității noastre de observare. La fel ca și în cazul funcțiilor matematice, în cazul măsurătorilor experimentale avem asigurate două proprietăți ale relației între elementele observate și proprietățile acestora: astfel, pentru toate elementele observate posedăm o înregistrare a proprietății - având astfel asigurată serializarea (SE) - și aceasta este unică (într-un moment de spațiu și timp definit) având deci asigurată și unicitatea (UQ). Nici o altă proprietate cunoscută a relațiilor nu este adevărată în general nici pentru funcțiile matematice și nici pentru funcția de măsurare, astfel încât putem spune că ceea ce realizează funcția de măsurare exprimă informațional o funcție matematică (vezi Figura 1.1).

Figura 1.1. Culegerea datelor experimentale este o funcție matematică



(*funcția de numărare*) Pentru o mulțime finită S se poate defini o funcție (numită de numărare iterativ astfel: $S_0 = S$; $S_1 = S \setminus \{s_1\}$; ... $S_i = S \setminus \{s_i\}$... Funcția $f(i) = s_i$ este o funcție de numărare pe mulțimea S , și ne arată că orice mulțime finită e numărabilă. Alegerea elementelor s_1, \dots, s_i, \dots din mulțimea S este instrumentul specific măsurării (presupune o observație, o înregistrare și construcția unei submulțimi care să reunească elementele rămase).

(*măsurare vs. numărare*) Așa cum am arătat mai sus, conceptul de funcție matematică este strâns legat de conceptul de măsurare, iar funcția de numărare este instrumentul specific cu ajutorul căruia se realizează o ordonare în spațiul informațional. Mai mult, dacă o mulțime S are n elemente, există exact $n!$ posibilități de a enumera elementele sale prin intermediul funcției de numărare. Așa cum se va vedea în continuare (vezi *Nivelul de măsură*) din acest punct de vedere al legăturii cu măsurarea, de interes sunt funcțiile de numărare care aduc spațiul de observare (presupus format din elemente asupra cărora se poate aplica funcția de numărare) în spațiul informațional sub formă de numere binare (0 sau 1 prin intermediul funcției de măsurare), ordinale (naturale sau întregi) și respectiv reale (în precizie infinită).

În preliminar, fie două mulțimi (presupus) finite A (spațiul de observare) și B (spațiul informațional). Există exact $|B|^{|A|}$ posibilități de a construi funcții matematice $f:A \rightarrow B$ (posibilități de măsurare) care aduc elementele lui A în elemente din B .

În acest context, fie numărul total de elemente din spațiul de observare \aleph_0 - definim spațiul de observare drept un infinit numărabil. În raport cu acesta, numărul de posibilități de numărare este $\aleph_0!$, numărul de posibilități de măsurare care aduc elementele observate în mulțimea valorilor de adevăr ($\{0,1\}$) este $\aleph_1 = 2^{\aleph_0}$, numărul de posibilități de măsurare care aduc elementele observate în mulțimea numerelor întregi (sau naturale) - de exemplu definind o relație de ordine în legătură cu elementele observate este $\aleph_1 = 2^{\aleph_0}$ și este egală cu numărul de posibilități de măsurare care aduc elementele observate în mulțimea numerelor reale (vezi Tabelul 1.2). Cardinalitatea celor 3 operații descrise mai sus aduce o serie de consecințe redate în Tabelul 1.3.

Tabelul 1.2. Cardinalitatea observației, măsurării și numărării

Funcție	Cardinalitate	Remarca
Observare	\aleph_0	Identifică elementele din spațiul de observare
Măsurare	$\aleph_1 = 2^{\aleph_0}$	Dă expresie proprietății elementelor din spațiul de observare
Numărare	$\aleph_0!$	Ordonează elementele din spațiul de observare

Tabelul 1.3. Compararea observației cu măsurarea și numărarea

Operație	Convergență	Remarci
Observare vs. măsurare	$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{2^n} = 0$	Operația de măsurare folosind valori de adevăr este informațional superioară operației de observare. Matematic nu există posibilitatea ca prin observare să se acopere întreg spațiul de posibilități de măsurare (cele două mulțimi posedă cardinalitate diferită).
Măsurare vs. numărare	$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2^n}{n!} = 0$	Operația de numărare este informațional superioară operației de măsurare. Matematic nu există posibilitatea ca prin măsurare să se acopere întreg spațiul de posibilități de numărare (cele două mulțimi posedă cardinalitate diferită).
Măsurarea continuului	$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n!}{2^{2^n}} = 0$	Dacă operația de măsurare ar da expresie unor funcții $f: \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}$ atunci dacă observatorul imaginează realitatea prin funcții continue din nou măsurarea nu acoperă întreg spațiul de posibilități de enumerare (cele două mulțimi posedă cardinalitate diferită, cardinalitatea mulțimii funcțiilor $f: \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}$ continue fiind egală cu cea a mulțimii numerelor reale \mathfrak{R}) iar dacă observatorul imaginează realitatea prin funcții oarecare măsurarea excede spațiul de posibilități de enumerare (cele două mulțimi posedă cardinalitate diferită, cardinalitatea mulțimii funcțiilor $f: \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}$ fiind superioară posibilităților de enumerare).

Se desprinde o remarcă finală cu privire la scala de măsură: dacă prin intermediul funcției de numărare avem reprezentarea informațională a spațiului de observare, atunci pentru o reprezentare nedegenerată a acestuia (proprietatea înregistrată să definească consistent în mod unic o posibilitate de enumerare a spațiului de observare) atunci măsurarea este (din păcate) insuficientă în acest scop.

Astfel, prin măsurători imaginăm realitatea mai simplă decât enumerarea sa, dacă realitatea este formată din elemente distincte (obiecte) și există posibilitatea să imaginăm realitatea mai complexă decât enumerarea unor elemente constitutive ale sale (cum ar fi secundele) atunci când realitatea este continuă (cum este timpul sau spațiul; dacă este timpul sau spațiul continuu sau discret a rămas însă încă ca problemă nerezolvată în fizică). Însă niciodată imaginea nu va fi atât de fidelă pe cât ne-am dori realității. Mai mult, având la dispoziție spațiul de observare discret (așa cum putem de fapt să realizăm observațiile), compararea măsurării cu numărarea duce la concluziile sintetizate în Tabelul 1.4.

Tabelul 1.4. Numărare vs. măsurare și ordine vs. dezordine

Funcție	Proprietate	Argumente
Numărare	Ordine	Funcția de numărare induce o relație de ordine în codomeniu (spațiul informațional)
Măsurare	Dezordine	Cardinalitatea măsurării infinit mai mică decât cardinalitatea numărării ($\lim_{n \rightarrow \infty} 2^n/n! = 0$)

Argumentele din Tabelul 1.4 ne arată că de exemplu în domeniul topologiei moleculare oricât ne-am strădui să construim un descriptor (reprezentat printr-un număr) care să caracterizeze în mod unic o structură chimică acesta este mai devreme sau mai târziu contrazis de realitate (degenerarea descriptorilor de structură chimică nu poate fi evitată).

(*nivel de măsură, scală de măsură*) Dacă degenerarea nu poate fi evitată prin intermediul funcției de măsurare, poate fi însă atenuată prin intermediul scării de măsură. Este de notat că nu toate scările de măsură introduc relație de ordine. Un exemplu natural este aici grupa sanguină, sau aminoacizii constituenți ai codului genetic între care nu există o relație de ordine naturală.

Să considerăm mulțimea cu 2 elemente în care ordinea elementelor nu este relevantă: $C = \{a, b\}$. Mulțimea submulțimilor acestei mulțimi este $SC = \{\{\}, \{a\}, \{b\}, \{a, b\}\}$. O relație de ordine în mulțimea SC este definită prin numărul de elemente al (cardinalitatea) submulțimii. Relația de ordine "cardinalitate" nu este o relație de ordine strictă, existând două submulțimi cu același număr de elemente: $0 = |\{\}| < |\{a\}| = 1 = |\{b\}| < |\{a, b\}| = 2$.

Ce fel de scală de măsură definește cardinalitatea? - pentru a afla răspunsul trebuie să ne întoarcem la observație și anume să întrebăm: "Ce caracteristică se dorește a fi evaluată?". Dacă răspunsul la această a doua întrebare este numărul de elemente al submulțimii observate, atunci într-adevăr mărimea măsurată este cantitativă - fiind echipată cu o relație de ordine - având submulțimea cu 0 elemente care este evident mai mică decât submulțimile cu 1 element și care sunt evident mai mici decât submulțimea cu 2 elemente. Dacă se dorește diferențierea submulțimilor mulțimii C , atunci cardinalitatea nu este suficientă. Putem să observăm însă numai mulțimile cu exact 1 element, pentru care măsura cardinalitate nu diferențiază: $\{a\}$ și $\{b\}$. În acest caz ne aflăm într-o situație tipică de măsură calitativă: "Submulțimea conține elementul 'a'?" - cu răspuns complementar cu răspunsul la întrebarea: "Submulțimea conține elementul 'b'?".

S-a arătat astfel că procedura de definire a unei scale de măsură trebuie cel puțin verificată din punct de vedere al consistenței, sau, dacă scala este deja definită (cum a fost cazul cardinalității), se impune cel puțin verificarea consistenței acesteia în raport cu mărimea observată și scopul urmărit. Mai mult, rezultă că chiar în absența unei relații de ordine între

valorile măsurate ($\{a\}$ și $\{b\}$) pot exista însă alte tipuri de relații (ex. complementul logic: $\{a\} = \{a,b\} \setminus \{b\}$), ceea ce face ca rezultatele unor măsurători să nu fie totdeauna independente.

Următorul tabel clasifică după complexitate (definită de relațiile care se stabilesc între valorile înregistrate) scalele de măsură (vezi Tabelul 1.5).

Tabelul 1.5. Scale de măsură

Scală	Tip	Operații	Structură	Statistici	Exemple
Binară	Logic	"=", "!"	Algebră booleană [1]	Modă, Fisher Exact [2]	Viu/Mort Fețele unei monezi
(multi) Nominală	Discret	"="	Mulțime standard	Modă, Hi pătrat	ABO (sistem grupe sanguine) Clasificarea organismelor vii
Ordinală	Discret	"=", "<"	Algebra comutativă	Mediana, Ordonare	Numărul de atomi în molecule
Interval	Continuu	"≤", "-"	Spațiu afin (unidimensional)	Media, StDev, Corelația, Regresia, ANOVA	Scala de temperatură Scala de Distanță Scala de Timp Scala de Energie
Raport	Continuu	"≤", ":", "*"	Spațiu vectorial (unidimensional)	GeoMean, HarMean, CV, Logaritm	Dulceața relativă la sucroză pH

O *scală de măsură este nominală* dacă între valorile acesteia nu se poate defini o relație de ordine. De aici rezultă că în mod uzual scala de măsură nominală este caracteristică mărimilor calitative. *Scala (de măsură) binomială* formată din doar două valori (între care nu există relație de ordine) cum ar fi: {Da, Nu}, {Viu, Mort}, {Vivo, Vitro}, {Prezent, Absent}, {Alcan saturat, Alt tip de compus}, {Număr întreg, Număr neîntreg}. Scala de măsură nominală care nu este binomială se mai numește și scală de măsură multinomială. *Scala multinomială* are un număr finit de elemente (valori) și indiferent de numărul acestora, între ele există o legătură de complementaritate. Astfel, pentru o scală de măsură nominală formată din grupele sangvine {0, A, B, AB} o valoare care este diferită de oricare 3 din cele 4 valori este cu siguranță a 4-a dintre acestea. O serie finită de valori poate să constituie o *scală ordinală* dacă elementele acesteia se află într-o relație de ordine. Astfel, de exemplu valorile {Prezent, Absent} enumerate între exemplele de scală binomială pot deveni scală ordinală dacă între valorile "Prezent" și "Absent" se definește o relație de ordine ("Absent" <

¹ George BOOLE, 1854. An Investigation of the Laws of Thought. (Reprinted 2003 as Laws of Thought. New York: Prometheus Books. ISBN 1-59102-089-1), p. 430.

² FISHER Ronald A, 1922. On the interpretation of χ^2 from contingency tables, and the calculation of P. Journal of the Royal Statistical Society 85(1):87-94. DOI:10.2307/2340521

"Prezent"). Alte astfel de exemple sunt "Fals" < "Adevărat", $0 < 1$, "Negativ" < "Nenegativ", "Nepozitiv" < "Pozitiv". Dintre exemplele de scale de măsură cu 3 valori unul este imediat: "Negativ" < "Zero" < "Pozitiv". Ceea ce deosebește suplimentar o scală ordinală de o scală nominală este faptul că nu este necesar ca scala ordinală să fie formată dintr-un număr finit (sau cunoscut) de elemente. Este necesar însă ca între ele să existe o relație de ordine definită cel puțin printr-o funcție "Succesor" al unei valori și complementul acesteia "Predecesor". În *scala interval* distanța între atribute are o semnificație. De exemplu la măsurarea temperaturii, distanța între 30° și 40° este aceeași cu distanța între 70° și 80° . Intervalul între valori este interpretabil (are o semnificație fizică). Acesta este motivul pentru care are sens să calculăm media unei variabile de tip interval, ceea ce nu se aplică la scalele ordinale. Așa cum 80° nu reprezintă de două ori mai cald decât 40° , pe scalele interval nu are sens raportul a două valori. În final, pe *scala raport* totdeauna valoarea 0 are semnificație. În mod evident construcția unei scale raport presupune că cea mai mică valoare (care s-ar putea observa) este 0. Aceasta înseamnă că întotdeauna se poate evalua raportul a două măsuri pe o scală raport, aceasta fiind de asemenea o scală raport.

Este important de notat că calitatea unei scale de măsură nu dă și acuratețea de măsură, sau densitatea valorilor posibile ale unei variabile în jurul valorii măsurate. Astfel, chiar dacă frecvent folosim ipoteza că o variabilă este continuă (între oricare două valori măsurate teoretic există cel puțin încă o valoare) în practică se întâmplă deseori ca valoarea intermediară a cărei existență este presupusă (sau demonstrată teoretic sau practic) să nu poată fi observată (măsurată) datorită preciziei de care dispunem în măsură. Este de notat deci că tipul scalei de măsură nu dă și caracterul variabilei măsurate. Se pot la fel de bine măsura variabile discrete pe scale de măsură raport cum se pot măsura și variabilele continue.

Măsurarea proprietăților biologice determină modalitatea de prelucrare și interpretare a datelor obținute. Operația de măsurare se poate efectua doar cu ajutorul *unei scări de măsură*. Din acest ultim unghi de vedere a problematicii măsurătorii rezultă că măsurătoarea este direct asociată cu tipul scării de măsură. Așa cum rezultă din ce expuse mai sus, cât de exactă este o măsurătoare este la fel de important ca valoarea măsurătorii înseși. Din acest motiv atunci când se exprimă valoarea unei măsurători aceasta este însoțită de precizie, în diferite forme de exprimare ale acesteia. Măsura referă o mărime supusă observației. Din acest punct de vedere, mărimile se clasifică în mărimi calitative și mărimi cantitative.

O *mărime este calitativă* dacă pentru aceasta nu poate fi (sau cel puțin nu există) definită o scară de valori cel puțin ordonată. Dacă scara de valori a unei mărimi admite o relație de ordine (strictă) între elementele acesteia atunci mărimea este cantitativă.

Astfel, din punct de vedere al tipului scalei de măsură, o variabilă care numără

moleculele dintr-un set de date este "la fel de" variabilă raport ca o variabilă care măsoară temperatura la care aceste molecule se află în mediul ambiant sau trec de la starea de agregare solidă la cea lichidă.

Figura 1.2 ilustrează dezordinea indusă de scalele de măsură folosind entropia ca măsură de organizare a informației.

Figura 1.2. Degenerare vs. discriminare

	Degenerare	Discriminare
Complexitatea măsurătorii (codificare)	Continuu (real) $123.25=(1111011.01)$	$\log_2 2^{N_0} = N_0$
	Ordinal $\{0, 1, 2, \dots\}$ $0=(0)_2, 1=(1)_2, 2=(10)_2, \dots$	$\log_2 N_0$
	Multinomial $\{A, B, C\}$ $f_A: \text{Obs} \rightarrow \{0,1\}, f_B: \text{Obs} \rightarrow \{0,1\},$ $f_C: \text{Obs} \rightarrow \{0,1\}$	$\log_2 N$
	Binar $\{A, !A\}$ $f: \text{Obs} \rightarrow \{0,1\}$	1

Entropia scalei (Hartley^[3])

Figura 1.3. Structura spațiului de observare

Structură	Proprietate
[-] Univers	Întreg spațiul de observare
[-] Energie radiantă	Viteză comparabilă cu viteza luminii
[+] Radiatii β, γ	Se diferențiază prin proprietăți
[-] Materie	Întreg spațiul de observabile nerelativiste
[-] Corp	Viteză mult mai mică decât viteza luminii
[-] Ansamblu materiale	Compoziție (chimică) variabilă și discontinuă
[-] Material	Compoziție (chimică) variabilă dar continuă
[-] Amestec substanțe	Compoziție definită
[+] Substanțe eterogene	Compoziție (chimică) variabilă
[-] Soluție	Stare de agregare solidă sau lichidă
[+] Aliaj	Amestec de metale în stare solidă sau lichidă
[-] Substanțe omogene	Compoziție (chimică) constantă
[+] Compus chimic	Structură chimică definită și unică

³ Ralph V.L. HARTLEY, 1928. Transmission of Information. Bell Syst Tech J 1928:535-563.

(*spațiul de observare*) Revenind asupra spațiului de observare (vezi Figura 1.1), în Figura 1.3 este ilustrată structura arborescentă a relațiilor de incluziune care se stabilesc între observabilele fizice, în adâncime situându-se Universul (ca întreg spațiul de observare) iar la suprafață situându-se compușii chimici - ca formă de reprezentare a materiei cu compoziție (a atomilor) și relații (legături între atomi) bine definite.

§2. Reprezentare prin formule și proprietăți

(*proprietăți intensive vs. extensive*) *Molul* reprezintă cantitatea de substanță care conține atâtea specii (atomi, molecule, ioni, unități de formule, electroni sau alte entități specificate) câți atomi există în 12 g din izotopul ^{12}C adică $N_A \approx 6.023 \cdot 10^{23}$ electroni/mol, N_A fiind numărul lui Avogadro. Numărul de moli, notat cu n , este dat de relația $n = N/N_A$ și reprezintă cantitatea de substanță ce conține N entități specificate. Consecință: proprietățile sunt clasificate în extensive (depind de dimensiunea probei; exemple: masa și volumul) și intensive (independente de dimensiunea probei; exemple: temperatura, densitatea, presiunea). Proprietățile molare sunt mărimi intensive și se calculează pe baza proprietăților extensive cu formula: $X_m = X/n$, unde X este o proprietate extensivă iar n este numărul de moli din probă și X_m este proprietatea molară asociată proprietății extensive X . Următoarele sunt *exemple de mărimi intensive*: V_m - volum molar - proprietate intensivă asociată proprietății extensive volum V ; M - masa molară - masa probei împărțită la cantitatea de substanță: $M = m/n$, $[M] = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; C_m - concentrația molară sau molaritatea unui solvat - numărul de moli de substanță dizolvată într-un litru de soluție: $c_m = n/V_s$, $[c_m] = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = M$; m_m - concentrația molală sau molalitatea - numărul de moli de substanță dizolvată raportată la masa de solvent folosit pentru a prepara soluția: $m_m = n/m_s$, $[m_m] = \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Următoarele sunt *exemple de mărimi extensive*: $c_p(m_j)$ - concentrația procentuală de masă - numărul de unități (g, kg) din substanța j considerată, conținut în 100 de unități (100g, 100kg) din amestec: $c_p(m_j) = m_j \cdot 100 / \sum_j m_j$ [%]; $c_p(V_j)$ - concentrația procentuală de volum - volum de substanță pură se află în 100 ml (100 cm^3) de amestec: $c_p(V_j) = V_j \cdot 100 / \sum_j V_j$ [%]. *Fracția molară* x_j a componentului j dintr-un amestec: $x_j = n_j / \sum_j n_j$ este o mărime intensivă. Demonstrație: fie un amestec P cu compoziția exprimată prin raportul numărului de molecule din fiecare component j în amestec pentru: $\alpha_1 : \alpha_2 : \dots : \alpha_j$; (cum ar fi pentru $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, $\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 = 2 : 4 : 2 = 1 : 2 : 1 = \dots$) și numărul de moli n , următoarea serie de calcule arată că (expresia rezultată) depinde de compoziția dată (de proporție) și nu depinde de numărul de moli sau molecule implicate (arătând că fracția molară este o mărime intensivă):

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j} = \frac{\frac{N_j}{N_A}}{\sum_j \frac{N_j}{N_A}} = \frac{N_j}{\sum_j N_j} = \frac{N \cdot \alpha_j / \sum_j \alpha_j}{\sum_j N \cdot \alpha_j / \sum_j \alpha_j} = \frac{\alpha_j}{\sum_j \alpha_j}$$

Similar *Densitatea* ρ unui amestec $\rho = \sum_j m_j / \sum_j V_j$ este o mărime intensivă. În demonstrație se pleacă de la formula de definiție a densității, în care se explicitează masele iar în expresia rezultată intervin numai mărimi intensive (x_j , M_j și V_m) și atunci demonstrația că definește o mărime intensivă este completă:

$$\rho = \frac{\sum_j n_j M_j}{\sum_j V_j} = \frac{\sum_j n \cdot x_j M_j}{\sum_j V_j} = \frac{\sum_j x_j M_j}{\sum_j V_j / n} = \frac{\sum_j x_j M_j}{V_m}$$

(*structura atomică*) "Câte numere cuantice sunt necesare pentru a descrie un sistem dat?" - nu are un răspuns universal; pentru fiecare sistem trebuie găsit răspunsul pentru a permite o analiză completă a sistemului. În mod evident un sistem cuantificat necesită cel puțin un număr cuantic. *Elementele chimice* se pot descrie pe baza electronilor cu ajutorul a patru numere cuantice: n - număr cuantic principal (strat): $n = 0, 1, \dots$; l - număr cuantic secundar (substrat): $l = 0..n-1$; m - număr cuantic terțiar (orbital): $m = -l..l$; s - număr cuantic cuaternar (spin): $s = \pm 1/2$. Un exemplu reprezentativ este desfășurarea nivelelor energetice și completărilor electronice pentru atomul de mercur (vezi Figura 1.4).

Figura 1.4. Arborele de structură electronică pentru mercur

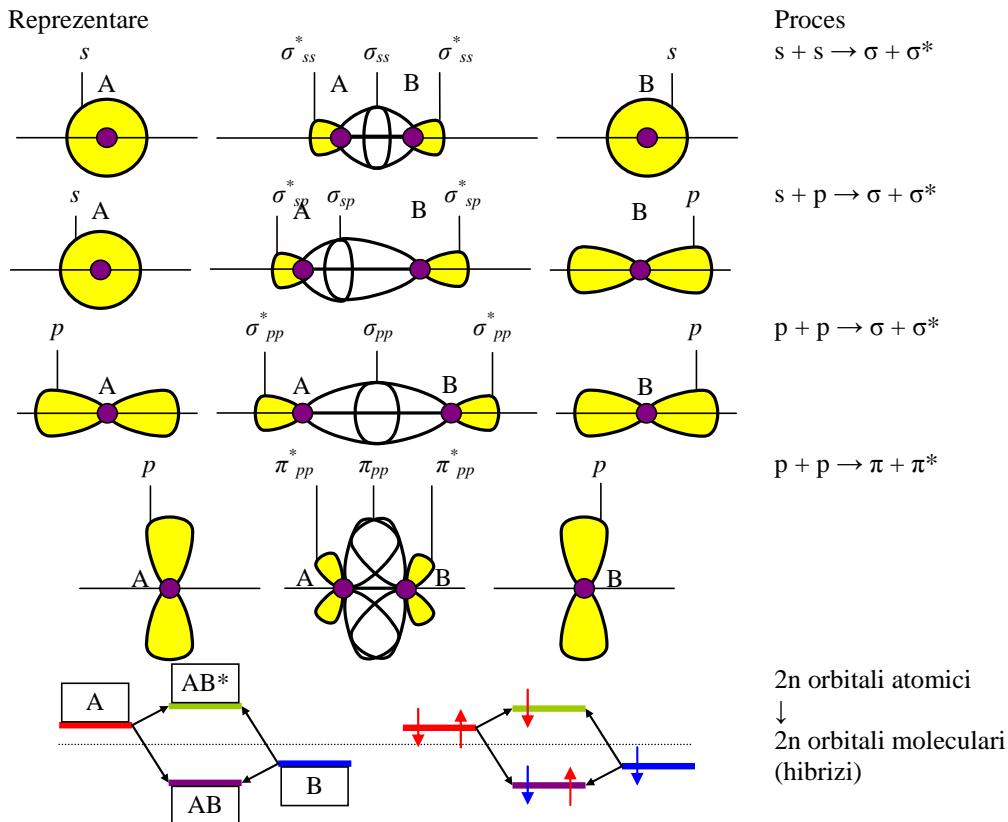
Învelișul de electroni				Ordinea de completare (energii) aparitie (cuantic)
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=1
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=2
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=3
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=4
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=5
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=6
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=7
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=8
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=9
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=10
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=11
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=12
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=13
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=14
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=15
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=16
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=17
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=18
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=19
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=20
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=21
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=22
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=23
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=24
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=25
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=26
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=27
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=28
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=29
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=30
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=31
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=32
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=33
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=34
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=35
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=36
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=37
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=38
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=39
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=40
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=41
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=42
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=43
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=44
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=45
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=46
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=47
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=48
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=49
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=50
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=51
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=52
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=53
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=54
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=55
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=56
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=57
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=58
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=59
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=60
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=61
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=62
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=63
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=64
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=65
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=66
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=67
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=68
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=69
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=70
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=71
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=72
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=73
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=74
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=75
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=76
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=77
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=78
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=79
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=80
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=81
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=82
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	=83
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	

valențe principale ("preferate"), secundare ("rare") și elementale (molecule "homoatomice"): H: +1 (HCl), -1 (LiH, BeH₂), 0 (H₂); O: -2 (H₂O, CaO), -1 (NaO-ONa), 0 (O₂); Cl: -1 (HCl), +1 (HClO), +3 (HClO₂), +5 (HClO₃), +7 (HClO₄). Pentru valențe se poate consulta [⁴] ("main" → valențe principale, "others" → valențe secundare). *Combinările chimice* se clasifică în Homoatomice și heteroatomice; Binare, ternare, cuaternare, etc. iar seria următoare de exemple conține reprezentanți conform cu această clasificare: O₂, O₃, H₂O (combinație binară!), H₂SO₄.

(*modelul legăturii covalente*) Modelul legăturii covalente este o formă de reprezentare a legăturii chimice realizate pe baza punerii în comun de (câte 2) electroni și are drept cazuri limită *legătura metalică* (Me - metal; Me_n moleculă; n → ∞ rețea metalică), *legătura ionică* (A, B specii chimice cu electronegativitate - vezi mai jos - diferită; AB moleculă; A⁺B⁻ separarea sarcinilor electrice; A⁺, B⁻ ioni) și coordinativă (ex. **CaCl₂**, **Ca²⁺: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁰ 4s⁰**; **CaCl₂·6H₂O**, **Ca²⁺: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s²** - antarctic).

(*modele de hibridizare*) Modelele de hibridizare sunt construite pentru a explica diferențele energetice care apar la atomi când aceștia sunt implicați în legături chimice (vezi Figura 1.5). Procesul de hibridizare conservă numărul total de nivele energetice (orbite).

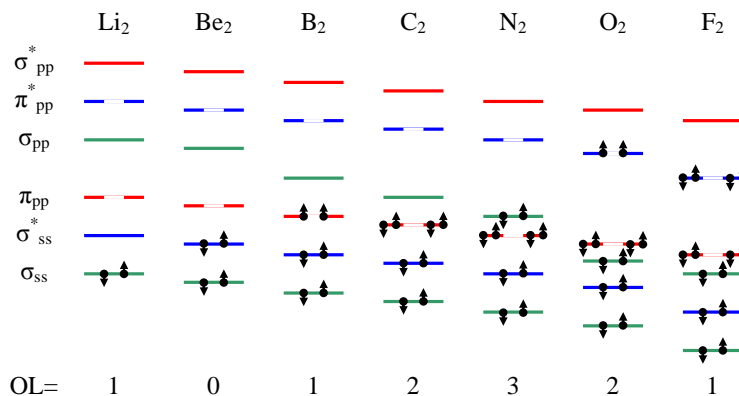
Figura 1.5. Reprezentarea procesului de hibridizare



⁴ Lorentz JÄNTSCHI, Delia Maria GLIGOR, 2003. SQL queries on Periodic System of Elements Information (online software). URL: http://vl.academicdirect.ro/general_chemistry/periodic_system/

(*orbitale moleculare*) Pe baza procesului de hibridizare se explică apariția orbitalelor moleculare (vezi Figura 1.5). În absența excitării energetice (a unui transfer de energie către moleculă) completarea cu electroni a nivelelor de energie moleculare se face în ordinea crescătoare a energiei (vezi Figura 1.6). Pe baza formării orbitalelor moleculare de legătură și antilegătură și a completării ordonate a acestora cu electroni se explică stabilitatea moleculară. O mărime derivată din modelul orbitalelor moleculare este ordinul de legătură. *Ordin de legătură*: diferența între numărul de orbitali "de legătură" (scindarea cu energie inferioară) ocupați și numărul de orbitali "de antilegătură" (scindarea cu energie superioară) ocupați. Ordinul de legătură poate lua și valori fracționare, cum este cazul ordinului legăturii CC din C₆H₆: $9(\text{legături})/6(\text{atomi}) = 3/2$.

Figura 1.6 Homo-moleculele biatomice ale elementelor din perioada a 2-a



(*electronegativitate*) Forța (relativă) cu care un atom (sau un grup de atomi) atrage electroni către el (în raport cu alți atomi sau grupuri de atomi) este cuantificată pe o scară relativă (scară de electronegativitate). În raport cu experimentul în urma căruia a fost construită există o serie de scări de electronegativitate pentru elementele sistemului periodic (vezi Tabelele 1.6).

(*electronegativitate de grup*) Pentru a calcula electronegativitatea de grup (forța relativă cu care un electron este atras de o grupare de atomi) s-au propus o serie de metode (vezi Tabelele 1.7).

Tabelele 1.6. Scale de electronegativitate

Pauling [⁵]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.1																	He
2	Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
3	Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
6	Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn

Allred Rochow

[⁶]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.20																	He
2	Li 0.97	Be 1.47											B 2.01	C 2.50	N 3.07	O 3.5	F 4.1	Ne
3	Na 1.01	Mg 1.23											Al 1.47	Si 1.74	P 2.06	S 2.44	Cl 2.83	Ar
4	K 0.91	Ca 1.04	Sc 1.20	Ti 1.4	V 1.5	Cr 1.6	Mn 1.7	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.66	Ga 1.82	Ge 2.02	As 2.20	Se 2.48	Br 2.74	Kr
5	Rb 0.89	Sr 0.99	Y 1.11	Zr 1.2	Nb 1.3	Mo 1.4	Tc 1.5	Ru 1.9	Rh 2.0	Pd 2.1	Ag 1.8	Cd 1.46	In 1.49	Sn 1.72	Sb 1.82	Te 2.01	I 2.21	Xe
6	Cs 0.86	Ba 0.97	La 1.08	Hf 1.2	Ta 1.3	W 1.4	Re 1.5	Os 1.9	Ir 2.0	Pt 2.1	Au 2.4	Hg 1.44	Tl 1.44	Pb 1.55	Bi 1.67	Po	At	Rn

Pauling
revizuite [⁷]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe
6	Cs 0.79	Ba 0.89	La 1.27	Hf 1.30	Ta 1.50	W 2.36	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	Po	At	Rn

Sanderson [⁸]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.31																	He
2	Li 0.86	Be 1.61											B 1.88	C 2.47	N 2.93	O 3.46	F 3.92	Ne
3	Na 0.85	Mg 1.42											Al 1.54	Si 1.74	P 2.16	S 2.66	Cl 3.28	Ar
4	K 0.74	Ca 1.06	Sc 1.09	Ti 1.4	V 1.5	Cr 1.6	Mn 1.7	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.86	Zn 2.10	Ga 2.31	Ge 2.53	As 2.76	Se 2.96	Br 3.17	Kr
5	Rb 0.70	Sr 0.96	Y 0.98	Zr 1.1	Nb 1.2	Mo 1.3	Tc 1.4	Ru 1.9	Rh 2.0	Pd 2.1	Ag 1.73	Cd 1.88	In 2.02	Sn 2.19	Sb 2.34	Te 2.50	I 2.63	Xe
6	Cs 0.69	Ba 0.93	La 0.92	Hf 1.1	Ta 1.2	W 1.3	Re 1.4	Os 1.9	Ir 2.0	Pt 2.1	Au 1.92	Hg 1.96	Tl 2.01	Pb 2.06	Bi	Po	At	Rn

⁵ Linus PAULING. 1932. The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms. Journal of the American Chemical Society 54(9):3570-3582.

⁶ Louis A. ALLRED, Eugene G. ROCHOW, 1958. A scale of electronegativity based on electrostatic force. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 5(4):264-268.

⁷ Louis A. ALLRED, 1961. Electronegativity Values from Thermochemical Data. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 17(3-4):215-221.

⁸ Tom R. SANDERSON, 1983. Electronegativity and bond energy. Journal of the American Chemical Society 105(8):2259-2261.

Tabelele 1.7. Metode pentru electronegativitatea de grup

Formula	$E_G = \sum_A V_A E_A / \sum V_A$	"super-atom" [⁹]	÷	E_A : Electronegativitate (super)atom;			
Grup	Calcul (scala Pauling revizuită)	Rezultat	÷	V_A : valența (super)atom;			
-CH ₃	$(4 \cdot 2.55 + 3 \cdot 2.20) / (4 + 3)$	2.40	÷	E_G : electronegativitate grup.			
-CHO	$(4 \cdot 2.55 + 1 \cdot 2.20 + 2 \cdot 3.44) / (4 + 1 + 2)$	2.75					
-OH	$(2 \cdot 3.44 + 1 \cdot 2.20) / (2 + 1)$	3.03					
-OCH ₃	$(2 \cdot 3.44 + 1 \cdot 2.40) / (2 + 1)$	3.09					
Formula	$E_{v,k} = \sqrt[k + \sum_j b_{v,j}]{(E_A)_v^k \prod_j (E_A)_j^{b_{v,j}}}$	Diudea-Silaghi [¹⁰]	÷	$b_{v,j}$: ordin de legătură al v cu j;			
Grup	Calcul (scala Sanderson)	Rezultat	÷	k: număr de legături ale V din G către alți atomi (≠G).			
-CH ₃	$1 + \sqrt[3]{(2.47)^1 \cdot ((2.31)^1 (2.31)^1 (2.31)^1)}$	2.349					
-CHO	$1 + \sqrt[3]{(2.47)^1 \cdot ((2.31)^1 (3.46)^2)}$	2.875					
-OH	$1 + \sqrt[3]{(3.46)^1 \cdot ((2.31)^1)}$	2.827					
-OCH ₃	$1 + \sqrt[3]{(3.46)^1 \cdot ((2.349)^1)}$	2.851					
Alte formule	Ref. [¹¹]	Ref. [¹²]	Ref. [¹³]	Ref. [¹⁴]	Ref. [¹⁵]	Ref. [¹⁶]	Ref. [¹⁷]
Grup	Rezultat electronegativitate						
-OF	3.51		4.14				3.60
-ONO	3.44		4.43				
-OCl	3.42	3.23	3.73				3.58
-OCN	3.41	3.35	4.66				3.57
-OH	3.36	2.82	3.51	3.49	2.81	3.48	3.55
-NO ₂	3.29		4.83	3.42	3.29	3.63	
>NH	3.04					3.09	
-NCO	2.98	3.37		3.55			3.18
=NH	2.96					3.31	
-NCS	2.91	3.09	4.17	3.51	2.68	3.29	3.22
-NH ₂	2.88	2.47	2.61	2.99	2.49	3.05	3.12
>S(=O) ₂	2.83		4.40				
>S=O	2.75		4.00				

⁹ Hanqing WU, 1997. *Re-propose Organic and Inorganic Property Values and Group Electronegativity for Drug and Biological Molecules and Their Calculation through JavaScript and Application in QSAR Studies*. First International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-1), www.mdpi.org/ecsoc/, September 1-30, 1997.

¹⁰ Mircea V. DIUDEA, Ioan SILAGHI-DUMITRESCU, 1989. *Valence group electronegativity as a vertex discriminator*. Revue Roumaine de Chimie 34(5):1175-1182.

¹¹ Leah D. GARNER-O'NEALE, Alcindor F. BONAMY, Terry L. MEEK, Brian G. PATRICK, 2003. *Calculating group electronegativities using the revised Lewis-Langmuir equation*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 639(1-3):151-156.

¹² Steven G. BRATSCH, 1988. *Revised mulliken electronegativities II. Applications and limitations*. Journal of Chemical Education 65(3):223-227.

¹³ James E. HUHEEY, 1965. *The electronegativity of groups*. Journal of Physical Chemistry 69(10):3284-3291. & James E. HUHEEY, 1966. *The electronegativity of multiply bonded groups*. Journal of Physical Chemistry 70(7):2086-2092.

¹⁴ Naoki INAMOTO and Shozo MASUDA, 1982. *Calculation of new inductive substituent parameter (τ) for group and the application*. Chemistry Letters 11(7):1007-1010.

¹⁵ Robert Thomas SANDERSON, 1976. *Chemical Bonds and Bond Energy* (second ed.). New York: Academic Press.

¹⁶ Qian L. XIE, Hongmei Mei SUN, Guirong XIE, Jiaju ZHOU, 1995. *An iterative method for calculation of group electronegativities*. Journal of Chemical Information and Computer Sciences 35(1):106-109.

¹⁷ Russell Jaye BOYD, Susan L. BOYD, 1992. *Group electronegativities from the bond critical point model*. Journal of the American Chemical Society 114(5):1652-1655.

-CF ₃	2.71	3.47	3.46			3.18	2.71
>C=O	2.71		3.72				
-COOH	2.66	3.04	3.54	2.82	2.86	2.73	2.63
-CONH ₂	2.63			2.73		2.69	2.61
-COCl	2.63			2.73			2.66
-CN	2.60	3.32	3.84	3.21	2.68	3.10	2.69
-CHO	2.60	2.93		2.87	2.68	2.85	2.60
-CCl ₃	2.56	2.95	2.84	2.66		2.68	2.70
-SCN	2.54	3.10	3.91		2.68	2.89	2.70
-SH	2.51	2.50	2.32	2.62	2.48	2.56	2.65
-C(CH ₃)	2.50		2.29				
-CH ₃	2.47	2.31	2.27	2.47		2.47	2.55
>PH	2.27						
-PH ₂	2.24	2.27	2.13	2.19			2.17
-BH ₂	2.09		2.09	1.98			1.91
>BH	2.08						

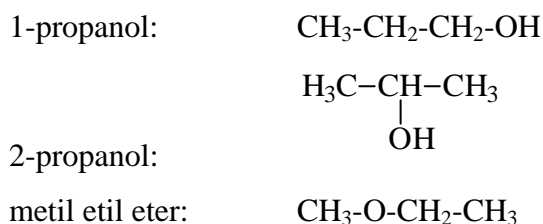
(*formule chimice*) Formulele chimice sunt reprezentarea informațională a structurii chimice. În raport cu complexitatea informației care definește structura chimică se stabilește următoarea relație de ordine: *brute* ≤ *moleculare* ≤ *raționale* ≤ *structurale* ≤ *geometrice*. Practic nici o formulă până la nivelul geometric nu definește totdeauna în mod unic un compus. Următorul șir redă conceptele acestor formule:

÷ *Formulele brute* exprimă compoziția substanței prin numărul de atomi din fiecare element în raport cu unul dintre elemente. Cunoscând masele atomice ale elementelor, se poate calcula numărul de atomi din fiecare element, în raport cu unul dintre elemente. Se împarte conținutul procentual din fiecare element la masa atomică a elementului; raporturile obținute se împart la cel mai mic dintre ele. Exemplu: Formula brută a clorurii de calciu (anhidre) știind că substanța conține 36.1% Ca și 63.9% Cl ($M_{Ca}=40.08$; $M_{Cl}=35.453$) rezultă pe calea: (Ca: 36.1%, Cl: 63.9%); (Ca: $36.1/40.08 = 0.90$; Cl: $63.9/35.453 = 1.80$); $\text{Min}(0.9,1.80)=0.9$; $0.9/0.9 = 1$; $1.8/0.9 = 2$; Ca:Cl = 1:2. În mod uzual formula brută se exprimă uneori similar formulei moleculare ca în următoarele exemple: P₂O₅ (P:O = 2:5), CH (C:H = 1:1), CH₂ (C:H = 1:2), Cl₂PN (Cl:P:N = 2:1:1).

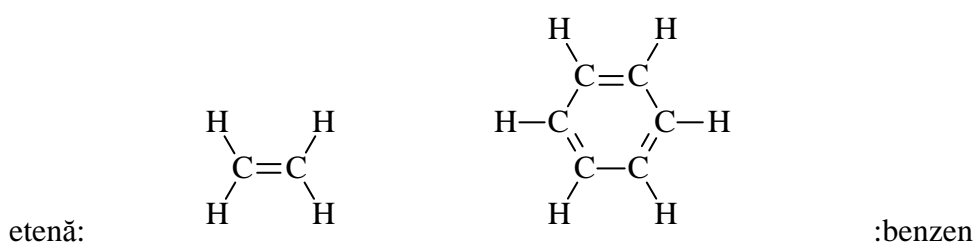
÷ *Formulele moleculare* redau numărul de atomi ai fiecărui element cuprinși într-o moleculă, atunci când se cunoaște masa moleculară a substanței. Formula moleculară se poate stabili experimental obținând formula brută și masa moleculară. Formula moleculară poate coincide cu formula brută sau poate fi multiplu întreg al acesteia. Exemplu: pentru clorura de calciu de mai sus (Ca:Cl = 1:2) s-a obținut experimental o masă moleculară de 111. De aici se poate exprima formula moleculară. Rezolvare: $M_{(CaCl_2)_n} = n \cdot (40.08 + 2 \cdot 35.453) = n \cdot 110.986 = 111 \rightarrow n = 0.99987 \approx 1 \rightarrow$ formula moleculară: CaCl₂. Alte exemple de formule moleculare sunt: P₄O₁₀ (sau (P₂O₅)₂), C₂H₂ (sau (CH)₂), C₆H₆

(sau $(\text{CH})_6$, $\text{Cl}_6\text{P}_3\text{N}_3$ (sau $(\text{Cl}_2\text{PN})_3$).

÷ *Formulele raționale* exprimă grupele structurale din moleculă (mai ales la compușii organici). Un exemplu sunt formulele raționale ale formulei moleculare $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ enumerate mai jos:



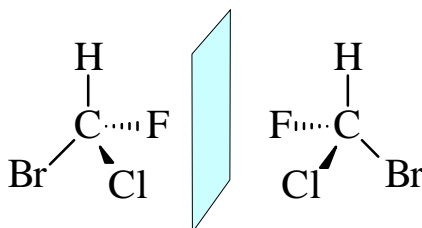
÷ *Formulele structurale* redau structura moleculelor (definind toți atomii ce compun molecula și toate legăturile care se stabilesc între aceștia). Două astfel de exemple sunt:



÷ *Izomeri de structură*. Doi sau mai mulți compuși sunt izomeri de structură când au aceeași formulă moleculară și au formule structurale diferite. De Exemplu 1-propanol, 2-propanol și metil etil eter sunt izomeri de structură (vezi exemplul de mai sus). Nonanul (C_9H_{20}) are 35 de izomeri (vezi și [¹⁸]).

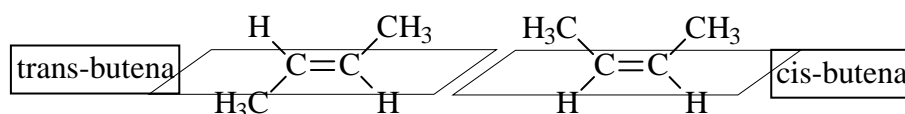
÷ *Izomeri de geometrie*. Doi sau mai mulți compuși sunt izomeri de geometrie când au aceeași formulă structurală și au geometrii diferite. Următoarea listă clasifică izomerii de structură:

- Enantiomeri; exemplu: CHClBrF



- Diastereoizomeri:

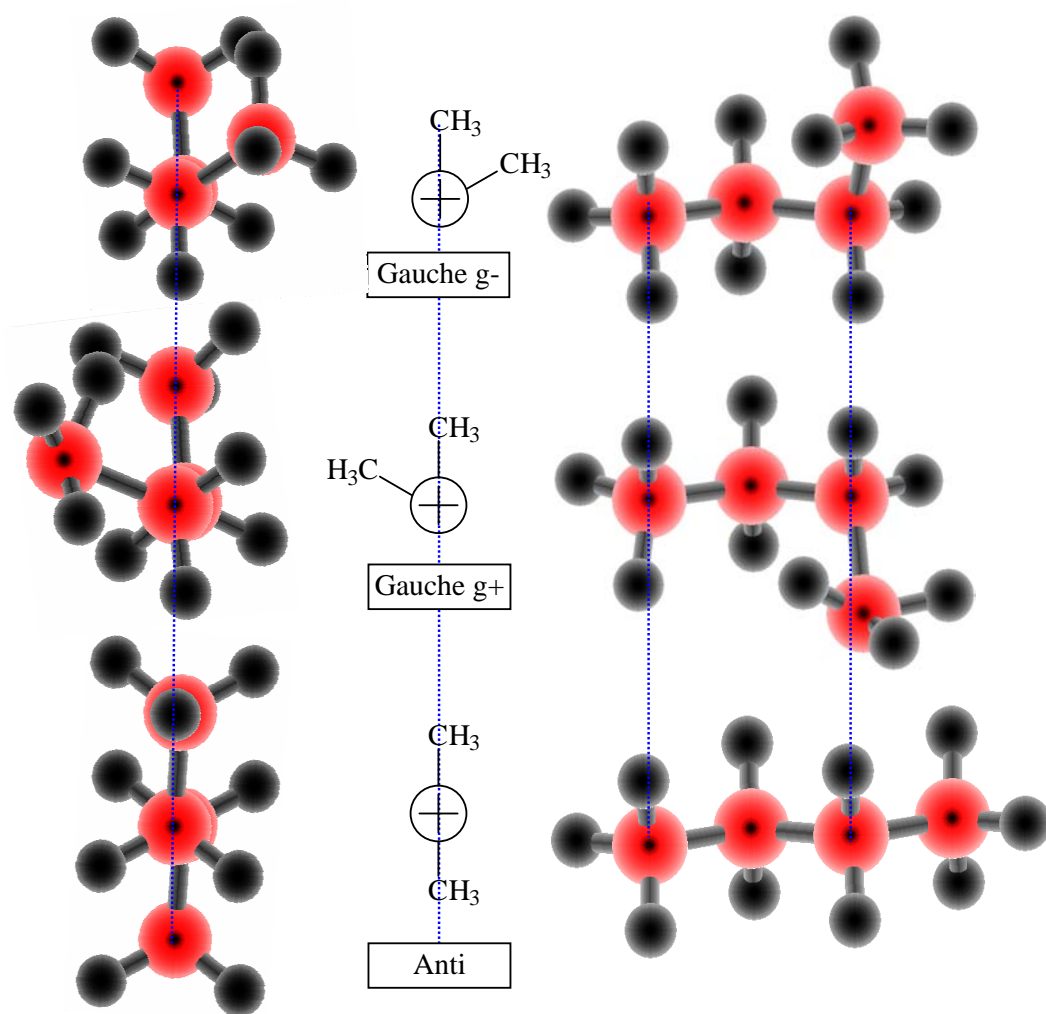
- Izomeri cis-trans; exemplu:



- Conformerii; exemplu - butan "Gauche g-" & "Gauche g+"

¹⁸ Lorentz JÄNTSCHI, 2007. Characteristic and Counting Polynomials of Nonane Isomers. Internet: AcademicDirect.

- Rotameri: exemplu - butan "Anti"



2. Modele de structură și de proces

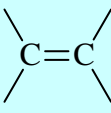
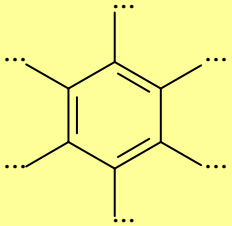
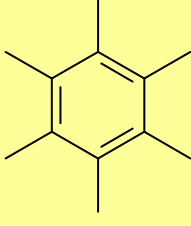
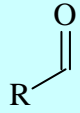
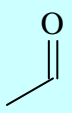
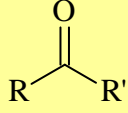
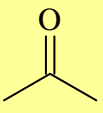
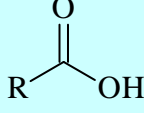
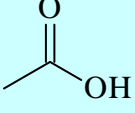
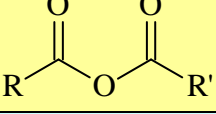
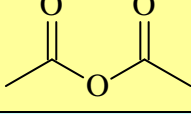
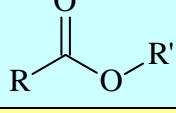
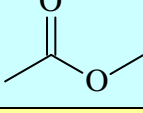
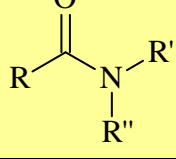
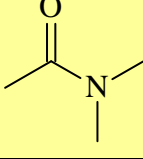
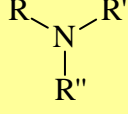

§1. Nivele de reprezentare a structurii chimice

(*grupuri funcționale*) Sunt o mare varietate de compuși chimici de dimensiuni mari în sistemele vii, ceea ce face ca obținerea, stocarea și sau reprezentarea informației structurale să fie probleme dificile. O primă fază în obținerea informației structurale o reprezintă identificarea grupurilor funcționale - sunt grupuri specifice de atomi din interiorul moleculelor care sunt responsabile pentru reacțiile chimice în care sunt implicate moleculele. În Tabelul 2.1 este prezentată o serie de exemple de grupuri funcționale.

Următorul nivel de funcționalizare îl reprezintă rolul pe care compușii chimici îl joacă în organismele vii. Din acest punct de vedere sunt operaționalizate următoarele grupuri funcționale:

- ÷ **carbohidrați**: asigură energia celulei, structura și servesc la recunoașterea moleculară; conțin C, H și O, au formula generală $C_x(H_2O)_y$ având toți grupări C=O și -OH; se clasifică după dimensiunea bazei carbonice din șir, numărul de unități de zahăr, localizarea legăturii C=O (aldoze, cu legătura C=O la capăt de șir și cetoze, cu legătura C=O în mijlocul lanțului carbonic) și stereochemie; carbohidrați: monozaharide (cu o singură unitate de zahăr); dizaharide (două unități de zahăr); oligozaharide (2-10 unități de zahăr); polizaharide (>10 unități de zahăr); exemple sunt date în Tabelul 2.2. Cât de dulci sunt zaharurile (calitățile gustative ale monozaharidelor) raportat la sucroză definește o scară de tip raport (vezi Tabelul 2.3);
- ÷ **vitamine**: amestec de compuși care joacă multe roluri și sunt părți esențiale ale altor biomolecule; exemple sunt date în Tabelul 2.4;
- ÷ **inele de porfirină**: specii ca hemul și clorofila (vezi Tabelul 2.5);
- ÷ **lipide**: asigură energia celulei, constituent de bază al membranei celulare, intră în compoziția hormonilor; se împart în mai multe categorii, dintre care: acizi grași, fosfolipide, glicerolipide, sfingolipide, steroli, zaharolipide; exemple de lipide sunt date în Tabelul 2.6;
- ÷ **aminoacizi**: blocurile constructive din proteine și acizii nucleici; exemple sunt date în Tabelul 2.7;
- ÷ **proteine**: sunt lanțuri de aminoacizi (numiți reziduuri); dacă numărul de reziduuri ≤ 40 atunci se numește peptidă altfel se numește proteină;

Tabelul 2.1. Exemple de grupuri funcționale

Clasă	Structură	Grup	Exemplu
Alcani	$R-H$	-	butan: C_4H_{10}
Haloalcani	$R-X$ $X = F, Cl, Br, I$	$-X$	iodoetan: C_2H_5I
Alcooli	$R-OH$	$-OH$	propanol: C_3H_7O
Eteri	$R-O-R'$	$-O-$	metoxietan: C_3H_8O
Tioli	$R-SH$	$-SH$	etantiol: C_2H_6S
Alchene	$\begin{array}{c} (H)R \quad R'(H) \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ (H)R'' \quad R'''(H) \end{array}$		2-metilpropenă: C_4H_8
Arene			metilbenzen (toluen): C_7H_8
Aldehyde			propanal: C_3H_6O
Cetone			3-pentanonă: $C_5H_{10}O$
Acizi carboxilici			acid propanoic: $C_3H_6O_2$
Anhidride			anhidrida propanoică: $(C_3H_5O)_2O$
Esteri			metil etanoat (acetat de metil): $C_3H_6O_2$
Amide			butanamidă: C_4H_9NO
Nitrili	$R-C\equiv N$	$-C\equiv N$	etannitril: C_2H_3N
Amine			trimetilamină: C_3H_9N

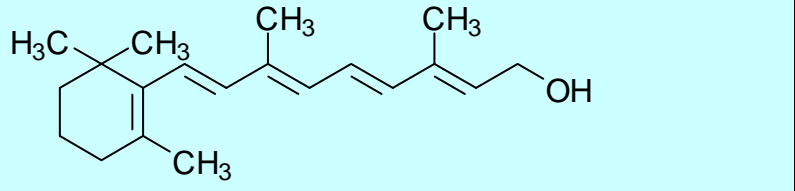
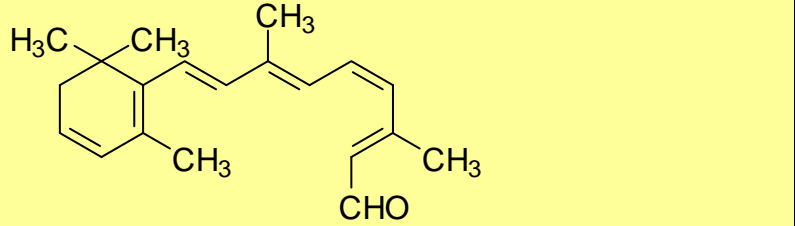
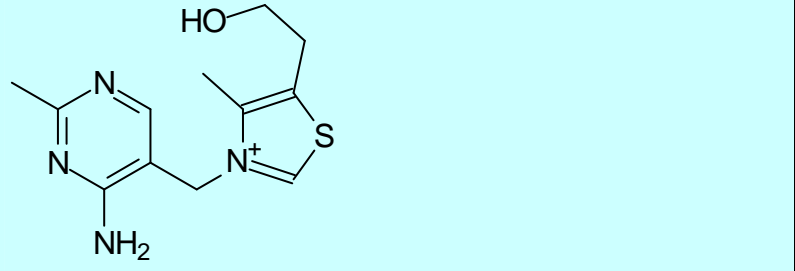
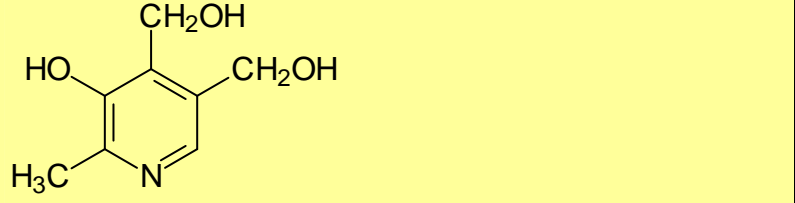
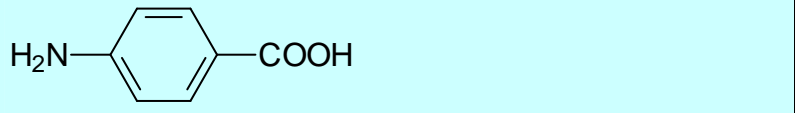
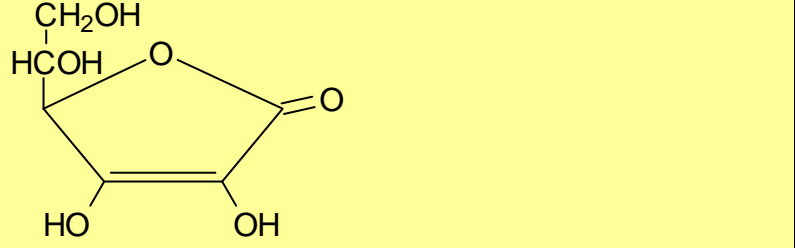
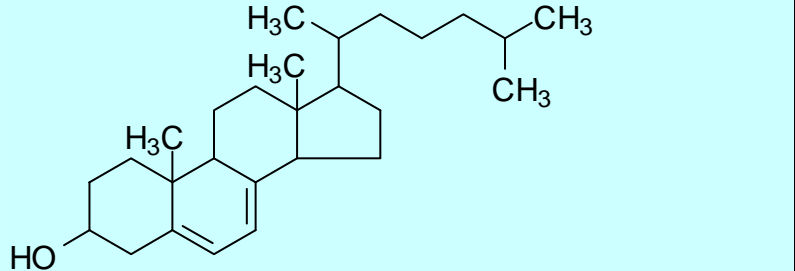
Tabelul 2.2. Exemple de zaharuri

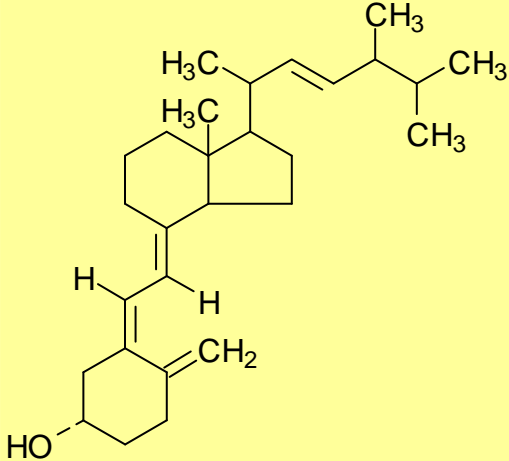
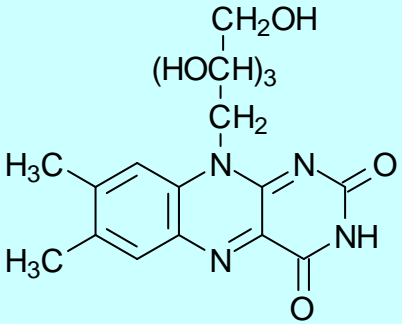
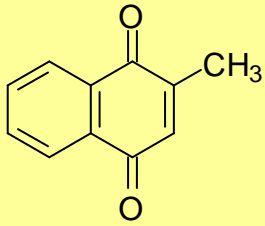
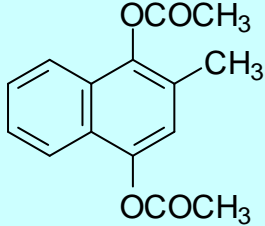
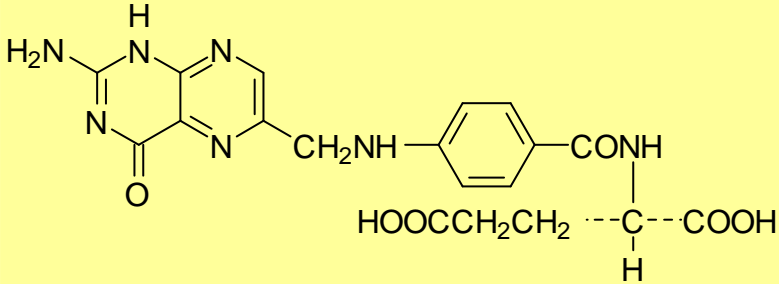
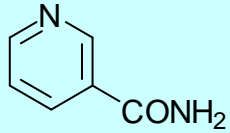
Zahăr	Denumire	Observații
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} \blacktriangleright \text{C} \blacktriangleleft \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	D-gliceraldehida	cel mai simplu zahăr
	D-glucoza	cel mai important zahăr în dietă
	D-galactoza	parte a zahărului din lapte
	D-riboza	folosit în construcția RNA
	D-fructoza	cel mai dulce zahăr natural
$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N} \blacktriangleright \text{CH} \text{CONH} \text{CH} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Aspartam	îndulcitor artificial
	Zaharina	îndulcitor artificial
	Sucroză	îndulcitor natural

Tabelul 2.3. Cât de dulci sunt zaharurile

Zahăr	lactoză	galactoză	maltoză	sucroză	fructoză	aspartam	zaharină
Relativ la sucroză	0.16	0.32	0.33	1.00	1.73	180	450

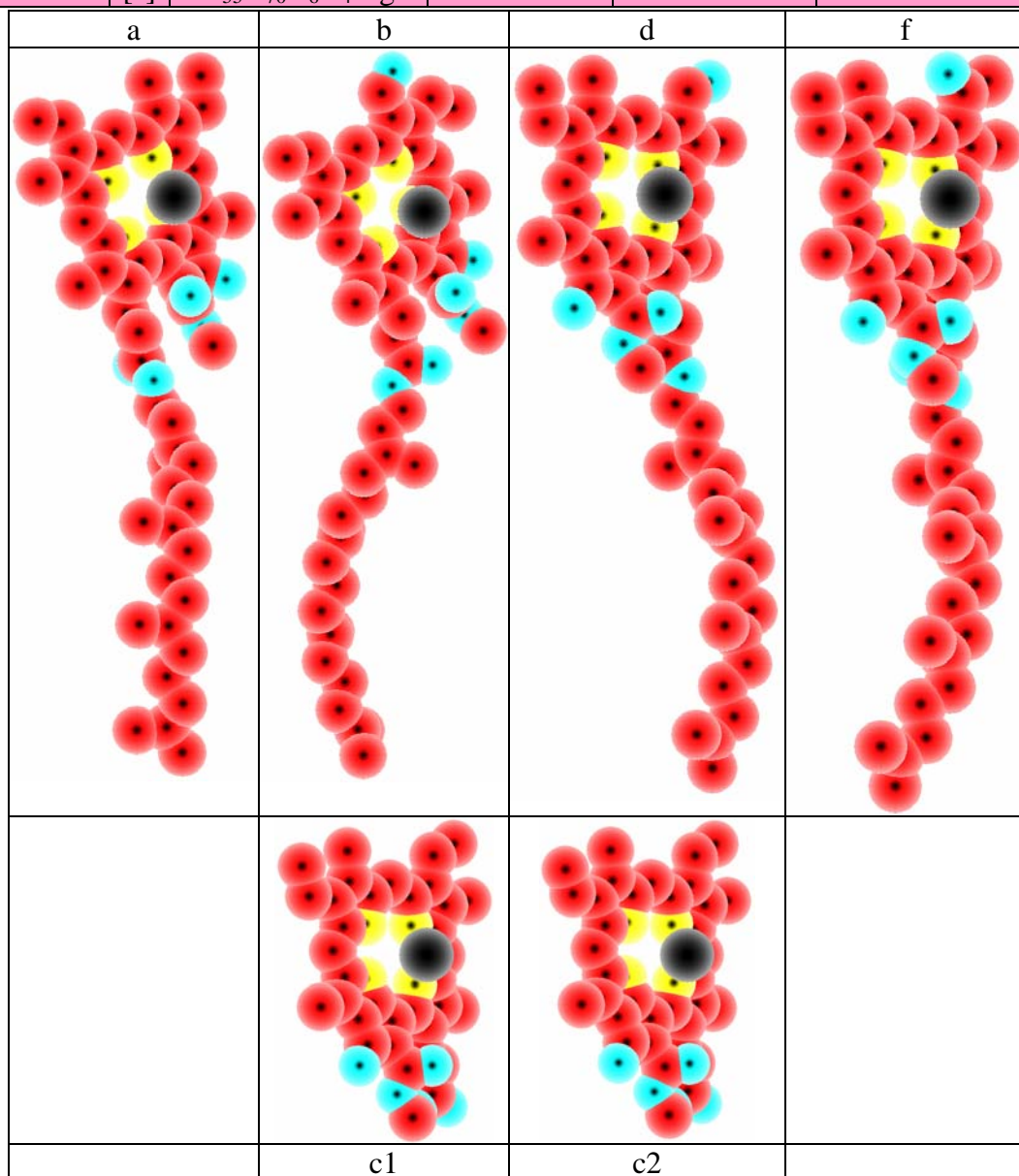
Tabelul 2.4. Vitamine

Structură	Nume
	A
	A2
	B1
	B6
	Bx
	C
	D3

	D2
	G
	K3
	K4
	M
	PP

Tabelul 2.5. Răspândirea clorofilei

Clorofila	Ref.	Formula moleculară	Prezentă în	$\rho_{e,HOMO} \cdot \Sigma H_{1,UMO}$	& Răspândire [¹]
a	[²]	C ₅₅ H ₇₂ O ₅ N ₄ Mg	Universal	1.84	****
b	[³]	C ₅₅ H ₇₀ O ₆ N ₄ Mg	Multe plante	1.54	***
d	[⁴]	C ₅₄ H ₇₀ O ₆ N ₄ Mg	Ciano-bacterii	1.38	**
c1	[⁵]	C ₃₅ H ₃₀ O ₅ N ₄ Mg	Diferite alge	1.33	**
c2		C ₃₅ H ₂₈ O ₅ N ₄ Mg	Diferite alge	1.38	**
f	[⁶]	C ₅₅ H ₇₀ O ₆ N ₄ Mg	Ciano-bacterii	1.21	*



¹ Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mugur C. BĂLAN, Radu E. SESTRĂȘ, 2011. Chlorophylls - natural solar cells. BUASVM. Agriculture, 68(1):181-187.

² Conant JB, Dietz EM, Bailey CF, Kamerling SE. 1931. Studies in the chlorophyll series. V. The structure of chlorophyll a. J Am Chem Soc 53(6):2382-2393.

³ Conant JB, Dietz EM, Werner TH. 1931. Studies in the chlorophyll series. VIII. The structure of chlorophyll b. J Am Chem Soc 53(12):4436-4448.

⁴ Miyashita H, Ikemoto H, Kurano N, Adachi K, Chihara M, Miyachi S. 1996. Chlorophyll d as a major pigment. Nature 383(6599):402.

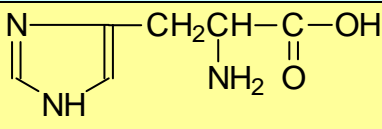
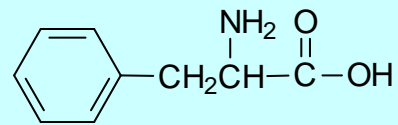
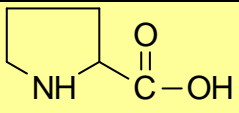
⁵ Strain HH, Cope Jr BT, McDonald GN, Svec WA, Katz JJ. 1971. Chlorophylls c1 and c2. Phytochemistry 10(5):1109-1114.

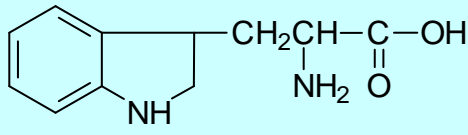
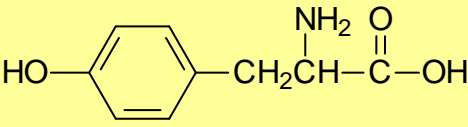
⁶ Chen M, Schliep M, Willows RD, Cai Z-L, Neilan BA, Scheer H. 2010. A red-shifted chlorophyll. Science 329(5997):1318-1319.

Tabelul 2.6. Exemple de lipide

denumire /categorie	structură
fosfatidilserina /fosfolipide	
acetonglicerol /glicerolipide	
sfingomieline /sfingolipide	
lipida "A" din E. coli /zaharolipide	
colesterol /sterol	
acid n-dodecanoic /acid gras	

Tabelul 2.7. Aminoacizi

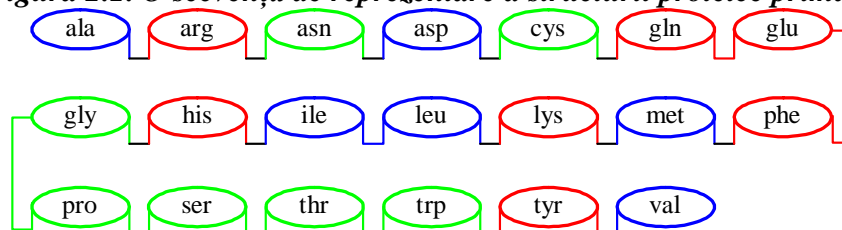
Aminoacid	Simbol		Structura	Formula
Alanină Alanine	Ala	A	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$
Arginină Arginine	Arg	R	$\begin{array}{c} \text{NH} \quad \quad \quad \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$
Asparagină Asparagine	Asn	N	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
Aspartat Aspartate	Asp	D	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$
Cisteină Cysteine	Cys	C	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{HSCH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$
Glutamat Glutamate	Glu	E	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$
Glutamină Glutamine	Gln	Q	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
Glicină Glycine	Gly	G	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH}_2-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
Histidină Histidine	His	H		$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$
Izoleucină Isoleucine	Ile	I	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
Leucină Leucine	Leu	L	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
Lisină Lysine	Lys	K	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
Metionină Methionine	Met	M	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$
Fenilalanină Phenylalanine	Phe	F		$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Prolină Proline	Pro	P		$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$

Serină Serine	Ser S	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{HOCH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$
Treonină Threonine	The T	$\begin{array}{c} \text{OHCH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{CHCH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$
Triptofan Tryptophan	Trp W		$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$
Tirosină Tyrosine	Tyr Y		$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$
Valină Valine	Val V	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CHCH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$

În ceea ce privește structura proteinelor există 4 nivele de interes:

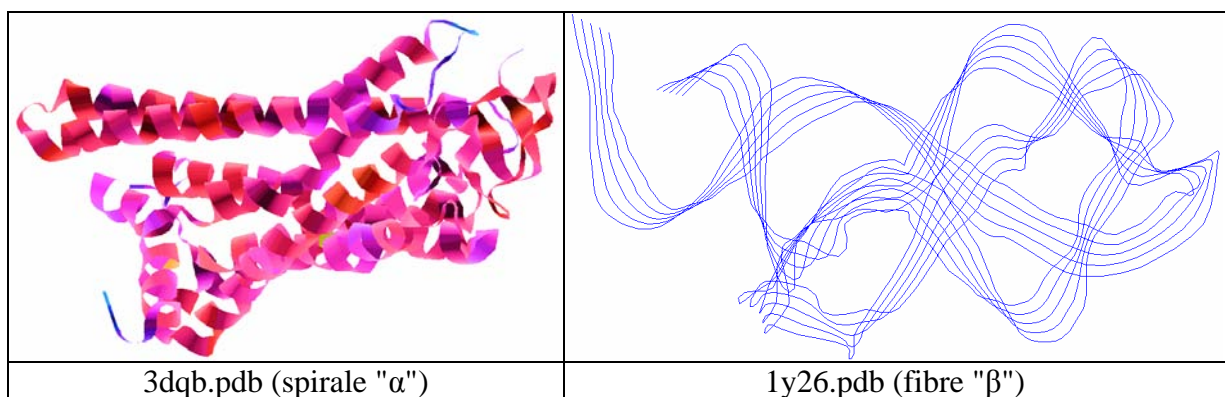
÷ **structura primară** - referă secvența liniară de aminoacizi (exemplu în Figura 2.1);

Figura 2.1. O secvență de reprezentare a structurii proteice primare



÷ **structura secundară** - referă forma regulată (peptide) obținută în urma stabilirii de legături de hidrogen între lanțurile de aminoacizi care saturează toți donorii și acceptorii de astfel de legături; două forme de structuri regulate sunt adoptate: spirala "α" și fibra "β" (exemplu în Figurile 2.2);

Figurile 2.2. Exemple de structură proteică secundară



÷ **structura terțiară** - spiralele "α" și/sau fibrele "β" se împachetează compact (ca în Figurile

- 2.2); următoarele împachetări sunt frecvente: **globulare** - împachetare prin "sechestrarea" de reziduuri hidrofobe de aminoacizi în nucleul proteic; **de secreție** - împachetare prin punți -S-S- din cisteine; **spirale spiralate** - între de la 2 la 7 spirale "α" (ca în "3ddb.pdb") stabilizate de forțe atractive între dipoli formați de alternanța aminoacizilor hidrofobi;
- ÷ **structura cuaternară**: reprezintă aranjamente cu rol funcțional de două sau mai multe proteine fixate steric; exemple: hemoglobina (în Figura 2.3), polimeraza ADN;

Figura 2.3. 1gzx.pdb (șirul "α" al emoglobinei)



§2. Teoria ondulatorie a mecanicii atomilor și moleculelor

Există o serie de probleme nerezolvate în fizică [7]:

- ÷ *Is spacetime fundamentally continuous or discrete?*
- ÷ *Does nature have more than four spacetime dimensions?*
- ÷ *Are there physical reasons to expect other universes that are fundamentally non-observable?*
- ÷ *How does time differ from space?*
- ÷ *Do particles that carry "magnetic charge" exist?*
- ÷ *What is the heaviest possible stable or metastable nucleus?*

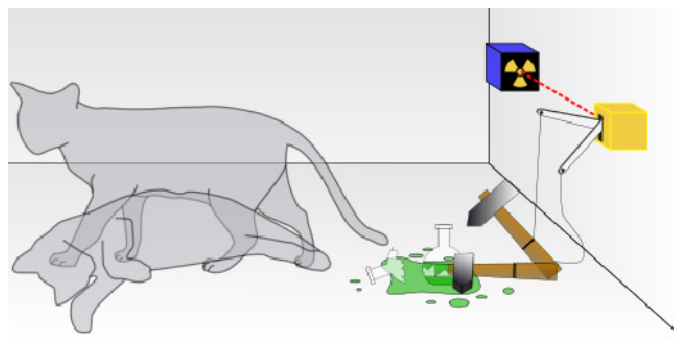
⁷ Wiki, 2010. Unsolved problems in physics. URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Unsolved_problems_in_physics

(*Ecuatia lui Schrödinger*) [⁸]: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi$; Ψ - funcție de undă - amplitudinea

probabilității pentru diferite configurații ale sistemului la diferite momente de timp; $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ - operatorul energiei - i este unitatea imaginară ($\sqrt{-1}$) iar \hbar constanta lui Planck redusă; \hat{H} - operatorul Hamilton; $\hat{H} = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m$; ∇^2 - operatorul Laplace;

Ecuatia ondulatorie dată de Schrödinger este (așa cum rezultă de mai sus) este o ecuație a cărei soluție este o funcție de probabilitate. Este dificil de înțeles acest lucru pentru o stare fizică, ceea ce a făcut ca autorul să explice plastic acest fapt într-o corespondență cu un coleg. Exemplul a devenit faimos și a rămas sub numele de "pisica lui Schrödinger".

Figura 2.4. Pisica lui Schrödinger [⁹]



(*Pisica lui Schrödinger*) O pisică, împreună cu un balon conținând o otravă și cu o sursă radioactivă sunt introduse într-o cutie închisă care este ecranată de "decoerențe" cuantice induse de mediu. Dacă un contor Geiger detectează radiație, balonul este spart eliberând otrava, ceea ce ucide pisica. Interpretarea "Copenhaga" a mecanicii cuantice implică că după un anumit timp pisica este simultan vie și moartă. Totuși, când ne uităm în cutie, putem vedea că pisica este fie vie fie moartă, nu simultan vie și moartă \Rightarrow pisica rămâne deopotrivă vie și moartă pentru universul din afara cutiei până când cutia este deschisă.

÷ E. Schrödinger: "A cat is penned up in a steel chamber, along with the following device (which must be secured against direct interference by the cat): in a Geiger counter, there is a tiny bit of radioactive substance, so small that perhaps in the course of the hour, one of the atoms decays, but also, with equal probability, perhaps none; if it happens, the counter tube discharges, and through a relay releases a hammer that shatters a small flask of hydrocyanic acid. If one has left this entire system to itself for an hour, one would say that the cat still lives if meanwhile no atom has decayed. The psi-function of the entire system would express this by having in it the living and dead cat (pardon the expression) mixed or smeared out in equal parts." [¹⁰]

⁸ Schrödinger E, 1926. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. Physical Review 28(6):1049-1070. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>

⁹ Wiki, 2012. Schrödinger's cat. URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Schrödinger's_cat

¹⁰ You Tube, 2010. Schrödinger's Cat - Sixty Symbols. URL: <http://www.youtube.com/watch?v=CrxqTtiWxs4>

(*Principiul incertitudinii*) [¹¹]: Principiul lui Heisenberg de incertitudine stabilește prin inegalități (precise) că anumite perechi de proprietăți fizice cum sunt poziția și momentul nu pot fi simultan cunoscute cu o precizie mare arbitrară. Cu cât mai precis o proprietate este măsurată, cu atât mai puțin precis poate fi măsurată cea de-a doua. Principiul incertitudinii stabilește că un minim există pentru produsul incertitudinilor acestor proprietăți care este egal (sau mai mare) cu jumătate din constanta Planck redusă ($\hbar = h/2\pi$).

§3. Teoria reacțiilor chimice și echilibrul chimic

În cea mai generală accepțiune, o *reacție chimică* este procesul de schimbare a structurii la una sau mai multe molecule aflate în contact. Reacțiile chimice sunt guvernate de legi de conservare:

÷ **Legea conservării masei** ("de repaus"): masa totală înainte și după reacția chimică sunt egale;

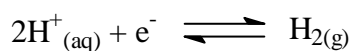
- **excepție:** reacțiile între "particulele grele" (cu masă de repaus, engl. *bradyons*) de materie și antimaterie (**exemplu:** $p^+ + p^- \rightarrow \pi^+ + \pi^- + K^+ + K^- \rightarrow$ energie [1973, Phys Rev D 7(9):2572-2590]);

÷ **Legea conservării numărului de atomi** (din fiecare specie în parte): pentru fiecare specie atomică (element) se conservă (este egal) numărul de atomi înainte și după reacție;

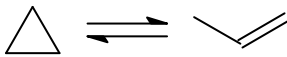
- **excepție:** reacțiile nucleare de fisiune (**exemplu:** ${}^{224}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{220}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He} +$ energie) și de fuziune (**exemplu:** ${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n} +$ energie);

÷ **Legea conservării sarcinii electrice:** într-o reacție chimică numărul total de electroni cedați de una sau mai multe specii chimice (e.g. atomi, ioni) este egal cu numărul total de electroni primiți (de una sau mai multe specii chimice);

- **excepție:** reacțiile în care este implicat curentul electric; **exemplu:**



Reacțiile chimice se clasifică în raport cu natura schimbărilor care au loc după cum urmează:

÷ **Reacții de re-aranjare:** de tipul $A \rightarrow B$; **exemplu:**  ;

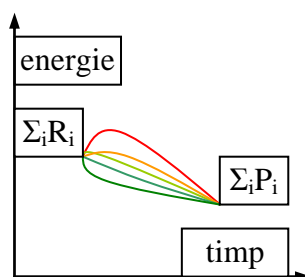
÷ **Reacții de combinare:** de tipul $A + B \rightarrow AB$; **exemplu:** $\text{Ca} + \text{S} \rightarrow \text{CaS}$;

¹¹ Heisenberg W, 1927. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik, Zeitschrift für Physik 43(3-4):172-198. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01397280>

- ÷ **Reacții de descompunere:** de tipul $AB \rightarrow A + B$; **exemplu:** $H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$;
- ÷ **Reacții de substituție:** de tipul $A + BC \rightarrow AC + B$; **exemplu:** $Br_2 + KI \rightarrow KBr + I_2$;
- ÷ **Reacții de schimb:** de tipul $AB + CD \rightarrow AD + CB$; **exemplu:** $C_6H_5-CH_3 + H-H \rightarrow C_6H_6 + CH_4$;

O reacție chimică (vezi Figura 2.5) are loc cu absorbție sau eliberare de energie (termică, luminoasă, mecanică, electrică), ceea ce face ca unele reacții să fie *spontane*, și *sistemul chimic* trece la o stare inferioară, mai stabilă, de energie. În general nu există reacții complet "totale" (e.g. " \rightarrow "), sistemul chimic evoluând către un *echilibru* (\rightleftharpoons) între *reactanți* și *produși*. Excepții există, atunci când în urma reacției unul sau mai mulți dintre produșii de reacție părăsesc sistemul chimic în care are loc reacția (de exemplu $H^+_{(aq)} + e^- \rightarrow H_{2(g)} \uparrow$) fără posibilitatea de a reveni în acesta.

Figura 2.5. Bilanțul de energie în reacțiile chimice nu depinde de cale



În baza legilor de conservare se stabilesc coeficienții unei reacții chimice, existând 3 metode: folosind numerele de oxidare, ion-electron și algebric. **Aplicație** - stabilirea coeficienților reacției chimice $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$:

÷ **Metoda numerelor de oxidare**

- premise: $Cu = Cu^0$; $HNO_3 = H^+(NO_3)^- = H^+N^{5+}(O^{2-})_3$; $NO = N^{2+}O^{2-}$; $Cu(NO_3)_2 = Cu^{2+}((NO_3)^-)_2$;
- schimbări (reactanți \rightarrow produși): $Cu: Cu^0 \rightarrow Cu^{2+}$; $N(\text{în } NO \text{ produs}): N^{5+} \rightarrow N^{2+}$;
- coeficienți (conservarea nr. de e^-): $3Cu^0 - 3 \cdot 2e^- + 2N^{5+} \rightarrow 3Cu^{2+} + 2N^{2+} - 2 \cdot 3e^-$;
- reacție: $(3)Cu + (2+?)HNO_3 \rightarrow (3)Cu(NO_3)_2 + (2)NO + (?)H_2O$;
- necunoscute: $(3)Cu + (2+x)HNO_3 \rightarrow (3)Cu(NO_3)_2 + (2)NO + (y)H_2O$;
- conservarea numărului de atomi de azot (N): $2+x = 3 \cdot 2 + 2 \rightarrow x = 6$;
- reacție: $(3)Cu + (2+6)HNO_3 \rightarrow (3)Cu(NO_3)_2 + (2)NO + (?)H_2O$;
- necunoscută: $(3)Cu + (2+6)HNO_3 \rightarrow (3)Cu(NO_3)_2 + (2)NO + (y)H_2O$;
- conservarea numărului de atomi de oxigen (O): $8 \cdot 3 = 3 \cdot 6 + 2 + y \rightarrow y = 4$;
- reacție: $(3)Cu + (2+6)HNO_3 \rightarrow (3)Cu(NO_3)_2 + (2)NO + (4)H_2O$;

- o verificare (conservarea numărului de atomi de hidrogen, H): $8 = 4 \cdot 2$;

÷ **Metoda ion-electron**

- o premise: $\text{HNO}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$;
- o semireacții (aq., implică H^+ , e^- , H_2O):
 - $\text{HNO}_3 + (3\text{H}^+ + 3\text{e}^-) \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + (2\text{e}^- + 2\text{H}^+)$;
 - $3\text{Cu}^0 + 2\text{HNO}_3 (+6\text{e}^-) \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} (+6\text{e}^-)$;
- o reacție: $(3)\text{Cu} + (2+x)\text{HNO}_3 \rightarrow (3)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + (2)\text{NO} + (y)\text{H}_2\text{O}$; idem în continuare;

÷ **Metoda algebrică**

- o reacție: $(a)\text{Cu} + (b)\text{HNO}_3 \rightarrow (c)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + (d)\text{NO} + (e)\text{H}_2\text{O}$
- o premise: a,b,c,d,e numere naturale nenule;
- o legi de conservare: (Cu): $a=c$; (N): $b=2c+d$; (H): $b=2e$; (O): $3b=6c+d+e$;
- o sistem de ecuații; metoda substituției: $\boxed{c=a}$; $b=2a+d$; $b=2e$; $3b=6a+d+e$; $\boxed{b=2e}$;
 $2e=2a+d$; $6e=6a+d+e$; $\boxed{d=2e-2a}$; $6e=6a+2e-2a+e$; $\boxed{3e=4a} \rightarrow e=4, a=3; d=2, b=8,$
 $c=3$
- o reacție: $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

Sensul unei reacții chimice este spre stabilirea **echilibrului chimic**. Echilibrul chimic este caracterizat de raportul concentrațiilor produșilor de reacție la reactanți. La echilibru vitezele celor două reacții (în sens direct și în sens opus) sunt egale; pentru reacția $\sum a_i \text{R}_i \rightleftharpoons \sum b_j \text{P}_j$ echilibrul e dat de o constantă în forma: $K = \frac{\prod_j [\text{P}_j]^{\beta_j}}{\prod_i [\text{R}_i]^{\alpha_i}}$, unde în general $\alpha_i \neq a_i$ și $\beta_j \neq b_j$.

§4. Mecanismul Michaelis-Menten de acțiune enzimatică

- ÷ observat pentru prima dată în studiul cineticii eficienței invertazei (Michaelis & Menten, 1913);
- ÷ ecuație: $\text{S} + \text{E} \leftrightarrow \text{C} \rightarrow \text{P} + \text{E}$, unde S - substrat, E - enzimă, C - complex, P - produs (concentrații: s, e, c, p);
- ÷ premisă: enzima (E) nu își schimbă concentrația totală în timp ($e + c = \text{constant}$);
- ÷ obținerea modelului de cinetică permite reprezentarea evoluției teoretice a sistemului către echilibru; presupune scrierea ecuațiilor de viteză ale tuturor reacțiilor elementare și aplicarea principiului conservării masei;

÷ rezolvare:

○ reacții elementare:

- (1): $S + E \xrightarrow{k_1} C$, $v_{(1)} = k_1 \cdot s \cdot e$;
- (2): $C \xrightarrow{k_2} S + E$, $v_{(2)} = k_2 \cdot c$;
- (3): $C \xrightarrow{k_3} P + E$, $v_{(3)} = k_3 \cdot c$;

○ conservarea masei:

- (S): $\dot{s} = v_{(2)} - v_{(1)}$
- (E): $\dot{e} = v_{(2)} + v_{(3)} - v_{(1)}$
- (C): $\dot{c} = v_{(1)} - v_{(2)} - v_{(3)}$
- (P): $\dot{p} = v_{(3)}$

○ premise:

- $s(0) = s_0$;
- $e(0) = e_0$;
- $c(0) = 0$;
- $p(0) = 0$;
- $e = e_0 - c$;

○ ecuații de rezolvat:

- $\dot{s} = k_2 c - k_1 s (e_0 - c)$
- $\dot{c} = k_1 s (e_0 - c) - (k_2 + k_3) c$

○ aproximații posibile:

- QSSA (Briggs & Haldane): $\dot{c} = 0 \Rightarrow c = \frac{e_0 s}{\kappa + s}$; $-\dot{s} = \dot{p} = \frac{k_3 e_0 s}{\kappa + s}$;

$$\kappa = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

- EA (Henri): $\dot{s} = 0 \Rightarrow c = \frac{e_0 s}{\kappa + s}$; $\dot{p} = \frac{k_3 e_0 s}{\kappa + s}$; $\kappa = \frac{k_2}{k_1}$

○ cazul general (ecuații explicite):

- $a = \frac{k_2}{k_2 + k_3}$; $b = \frac{k_2 + k_3}{k_1 e_0}$; $x = \frac{k_1 s}{k_2 + k_3}$; $y = \frac{c}{e_0}$; $t = k_1 e_0 \tau$ (τ timpul inițial)

- $\dot{x} = -x + ay + xy$; $\dot{y} = b(x - y - xy)$; $0 < a < 1$; $b > 0$

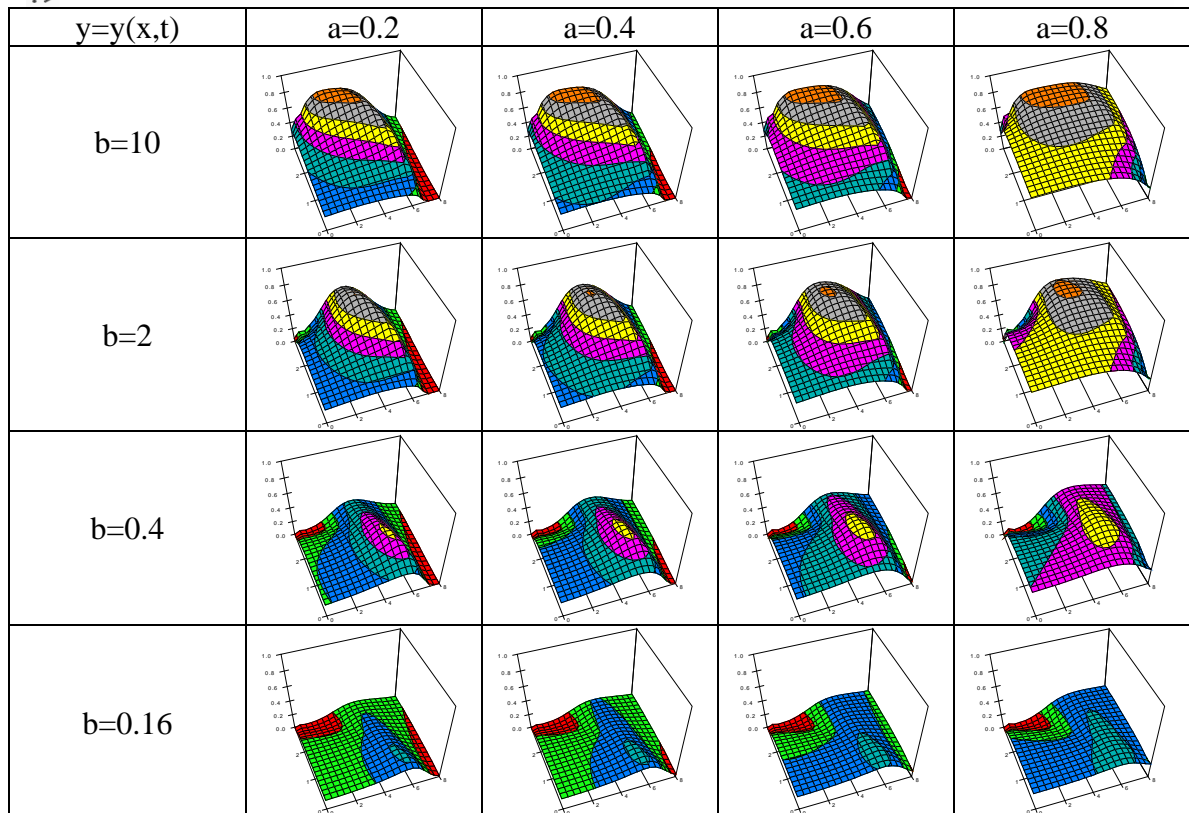
○ ecuație implicită (spațiul fazelor):

- $\frac{dy}{dx} = b \frac{x - y - xy}{-x + ay + xy}$

- → problema nu are soluție analitică;
 - → se pot obține doar soluții numerice;
 - → se pornește de la ecuațiile explicite;
- program PHP (cmd>"php my_program.php > a.txt" - Figura 2.6; temă: foaie de calcul Excel - vezi "mecanismul Lindemann - Hinshelwood"):

Figura 2.6. Evoluția reacției în mecanismul Michaelis-Menten

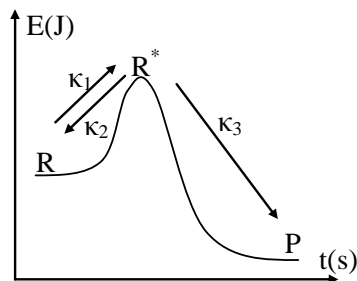
```
<?php
define("y0", 0); define("x0", 3); define("d", 100); define("k", 3000);
function iterate($a, $b) { $x=array(); $y=array(); $x[0]=x0; $y[0]=y0;
>> for($i=1; $i<k; $i++) {
>> >> $x[$i]=$x[$i-1]+(-$x[$i-1]+$a*$y[$i-1]+$x[$i-1]*$y[$i-1])/d;
>> >> $y[$i]=$y[$i-1]+$b*($x[$i-1]-$y[$i-1]-$x[$i-1]*$y[$i-1])/d;
>> } return(array($x, $y));
} $xy=array(); $ab=array();
$l_a=array(0.2, 0.4, 0.6, 0.8); $l_b=array(1/0.1, 1/0.5, 1/2.5, 1/6.25);
foreach($l_a as $a) { foreach($l_b as $b) {
>> $tmp=iterate($a, $b);
>> $ab[]="a=" . $a; $ab[]="b=" . $b;
>> $xy[]=$tmp[0]; $xy[]=$tmp[1];
}}
echo(implode("\t", $ab) . "\r\n");
for($i=0; $i<count($xy[0]); $i++) {
>> for($j=0; $j<count($xy); $j++) { echo($xy[$j][$i] . "\t"); }
>> echo("\r\n");
}
?>
```



§5. Mecanismul Lindemann - Hinshelwood de acțiune prin complex activat

÷ observat pentru prima dată de Frederick LINDEMANN în 1921 și dezvoltat ulterior de Cyril HINSHELWOOD;

Figura 2.7. Acțiunea complexului activat



÷ ecuație: $R + R \leftrightarrow R^* + R \rightarrow P$

÷ reacții parțiale:

- $R + R \rightarrow R^* + R, v_{(1)} = k_1[R]^2$
- $R^* + R \rightarrow R + R, v_{(2)} = k_2[R][R^*]$
- $R^* \rightarrow P, v_{(3)} = k_3[R^*]$

÷ necunoscute:

- $[R] = x; [R^*] = y; [P] = z;$

÷ conservarea masei:

- (R): $\dot{x} = -v_{(1)} + v_{(2)}$
- (R*): $\dot{y} = v_{(1)} - v_{(2)} - v_{(3)}$
- (P): $\dot{z} = v_{(3)}$

÷ ecuații diferențiale:

- $\dot{x} = -k_1x^2 + k_2xy; \dot{y} = k_1x^2 - k_2xy - k_3y; \dot{z} = k_3y$
- $\dot{x} = -ax^2 + bxy; \dot{y} = ax^2 - bxy - cy; \dot{z} = cy$

÷ abordare greșită (căutarea unei soluții analitice e fără succes):

$$\text{○ } y = \frac{\dot{x} + ax^2}{bx}; \frac{d\left(\frac{\dot{x} + ax^2}{bx}\right)}{dt} = ax^2 - (\dot{x} + ax^2) - c \frac{\dot{x} + ax^2}{bx}$$

$$\text{○ } \frac{\frac{d(\dot{x} + ax^2)}{dt}bx - \frac{d(bx)}{dt}(\dot{x} + ax^2)}{(bx)^2} = -\dot{x} - c \frac{\dot{x} + ax^2}{bx}$$

$$\text{○ } (\ddot{x} + 2ax\dot{x})bx - b\dot{x}(\dot{x} + ax^2) = -\dot{x}b^2x^2 - c(\dot{x} + ax^2)bx$$

$$\circ \quad bx\ddot{x} + 2abx^2\dot{x} - b\dot{x}^2 - abx^2\dot{x} = -\dot{x}b^2x^2 - bc\dot{x} - abcx^3$$

$$\circ \quad bx\ddot{x} + abx^2\dot{x} - b\dot{x}^2 + \dot{x}b^2x^2 + bc\dot{x} + abcx^3 = 0$$

$$\circ \quad x\ddot{x} + ax^2\dot{x} - \dot{x}^2 + \dot{x}bx^2 + c\dot{x} + acx^3 = 0$$

$$\circ \quad \ddot{x} = \frac{\dot{x}^2 - ax^2\dot{x} - \dot{x}bx^2 - c\dot{x} - acx^3}{x}$$

$$\circ \quad v = \dot{x}; \quad \ddot{x} = v \frac{dv}{dx}; \quad v \frac{dv}{dx} = \frac{v^2 - (a+b)x^2v - cv - acx^3}{x}$$

÷ abordare corectă (căutarea unei soluții numerice):

○ model: $R + R \leftrightarrow R^* + R \rightarrow P$; $[R] = x$; $[R^*] = y$; $[P] = z$;

○ ecuații diferențiale: $\dot{x} = -ax^2 + bxy$; $\dot{y} = ax^2 - bxy - cy$; $\dot{z} = cy$

○ condiții inițiale: $x(0)=R_0$; $y(0)=0$; $z(0)=0$;

○ iterații:

$$\blacksquare \quad x_i = x_{i-1} + (-ax_{i-1}^2 + bx_{i-1}y_{i-1})\Delta t$$

$$\blacksquare \quad y_i = y_{i-1} + (ax_{i-1}^2 - bx_{i-1}y_{i-1} - cy_{i-1})\Delta t$$

$$\blacksquare \quad z_i = z_{i-1} + cy_{i-1}\Delta t$$

○ aplicație numerică:

$$x_i = x_{i-1} + (-ax_{i-1}^2 + bx_{i-1}y_{i-1})\Delta t$$

$$y_i = y_{i-1} + (ax_{i-1}^2 - bx_{i-1}y_{i-1} - cy_{i-1})\Delta t$$

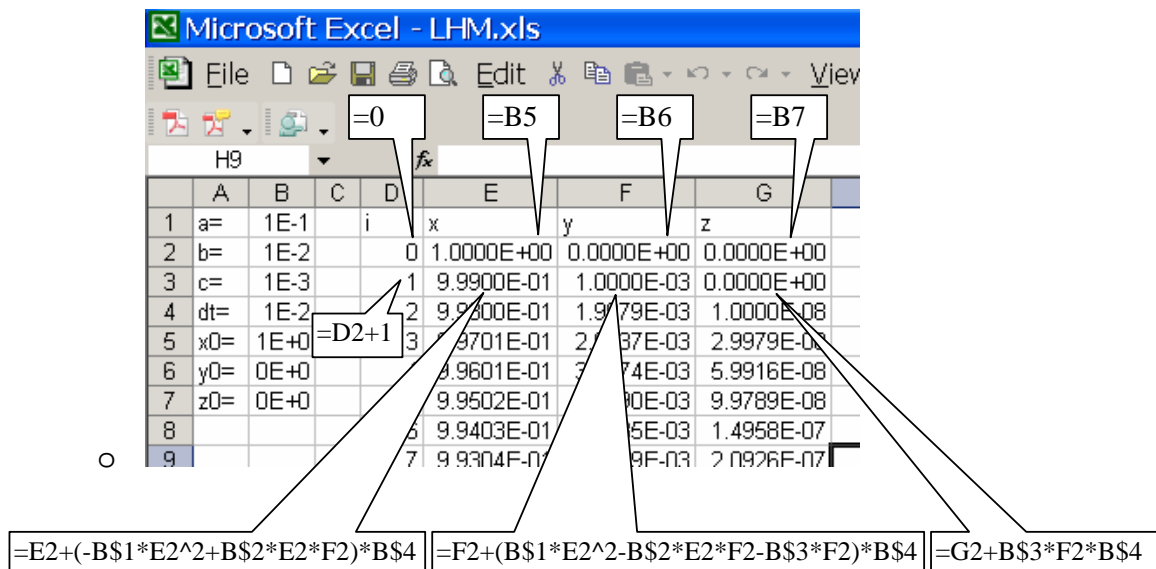
$$\blacksquare \quad z_i = z_{i-1} + cy_{i-1}\Delta t$$

$$y_0 = 0; z_0 = 0; x_0 = R_0 = 1; \Delta t = 10^{-2}$$

$$a = 10^{-2}; b = 10^{-3}; c = 10^{-5}$$

÷ foaie de calcul Excel - figura 2.8.

Figura 2.8. Iterația Mecanismului Lindemann - Hinshelwood



÷ ecuații (SlideWrite, $x=x(i)$, $y=y(i)$, $z=z(i)$):

○ x:

Lorentzian $y=a_0+a_1/(1+((x-a_2)/a_3)^2)$					
r2	Coef Det	DF	Adj r2	Fit Std Err	F-Statistic
0.999188			0.999187	0.005284	2048456.29873
	Value		Std Error	t-Value	95% Confidence Limits
a0	0.146143		0.000539	271.031828	0.145086 0.147199
a1	3.844379		0.236629	16.246468	3.380587 4.308171
a2	-1647.241485		22.650242	-72.725116	-1691.63596 -1602.847009
a3	862.25649		21.477434	40.147091	820.16072 904.352261

○ y:

1-Site Ligand $y=a_0*x/(a_1+x)$					
r2	Coef Det	DF	Adj r2	Fit Std Err	F-Statistic
0.999745			0.999745	0.002829	19584142.8887
	Value		Std Error	t-Value	95% Confidence Limits
a0	0.909186		0.000145	6267.201405	0.908902 0.909471
a1	872.756834		0.510806	1708.586564	871.755654 873.758014

○ z:

SineWave $y=a_0+a_1*\sin(2*PI*x/a_3+a_2)$					
r2	Coef Det	DF	Adj r2	Fit Std Err	F-Statistic
0.99987			0.99987	0.000106	12795716.8515
	Value		Std Error	t-Value	95% Confidence Limits
a0	0.021401		0.000051	417.384801	0.021301 0.021502
a1	0.023269		0.000066	351.937191	0.023139 0.023398
a2	-1.224602		0.0013	-942.119139	-1.22715 -1.222055
a3	19536.646943		52.902165	369.297681	19432.958697 19640.335188

User-Defined $y=a_0*x^3+a_1*x^2+a_2*x+a_3$					
r2	Coef Det	DF	Adj r2	Fit Std Err	F-Statistic
0.999898			0.999898	0.000094	16401009.6829
	Value		Std Error	t-Value	95% Confidence Limits
a0	-1.1572e-013		5.5996e-016	-206.665735	-1.1682e-013 -1.1463e-013
a1	1.3377e-009		4.2593e-012	314.070284	1.3294e-009 1.3461e-009
a2	2.3149e-006		9.1641e-009	252.606919	2.2969e-006 2.3329e-006
a3	-0.000426		5.2903e-006	-80.599954	-0.000437 -0.000416

§6. Autocataliza

Fenomenul de autocataliză reprezintă accelerarea unei reacții datorită produșilor ei.

Exemplu: $R \rightarrow P$, $v_{(1)} = k \cdot [R] \cdot [P]$. Analiza procesului de autocataliză:

÷ Notății: $[R] = r$; $[P] = p$;

÷ Legile de conservare a masei:

○ (R): $\dot{r} = -v_{(1)} = -k_1rp$;

- (P): $\dot{p} = v_{(1)} = k_1 r p$;

÷ Premisă:

- $r + p = \text{constant} = r_0 + p_0$;

÷ Ecuații de rezolvat ($k_1=a$; $r_0+ p_0=b$):

- $\dot{p} = a(b-p)p$;

- $\dot{r} = -ar(b-r)$;

÷ Soluție:

- Există soluție analitică:

- $\dot{p} = a(b-p)p \Rightarrow \frac{dp}{p(b-p)} = a dt \Rightarrow \frac{1}{b} \ln \frac{p}{b-p} = at + c \Rightarrow$

$$\frac{p}{b-p} = e^{b(k_1 t + c)} \Rightarrow p = \frac{b}{1 + e^{-b(k_1 t + c)}} = \frac{b}{1 + e^{-bk_1 t} e^{-bc}}$$

- Constanta de integrare "c": din condiția inițială ($p(0)=p_0$):

- $\frac{1}{b} \ln \frac{p(0)}{b-p(0)} = a \cdot 0 + c \Rightarrow \frac{1}{b} \ln \frac{p_0}{r_0} = c$; $bc = \ln \frac{p_0}{r_0}$; $-bc = \ln \frac{r_0}{p_0}$;

$$e^{-bc} = \frac{r_0}{p_0}$$

- Expresiile soluțiilor analitice:

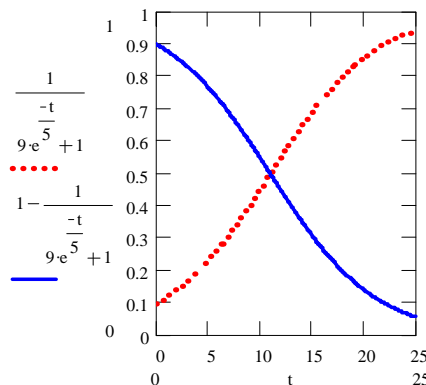
- $p = p(t) = p_0 \frac{r_0 + p_0}{r_0 e^{-(r_0 + p_0)k_1 t} + p_0}$; $r = r_0 + p_0 - p$

- Interpretare:

- Pentru $p_0 = 0 \Rightarrow p = 0$ (nu are loc autocataliza!)
 - Pentru $r_0 = 0 \Rightarrow p = p_0$ (nu are loc autocataliza!)
 - Pentru $p_0 \neq 0$ și $r_0 \neq 0$: aplicație numerică \rightarrow

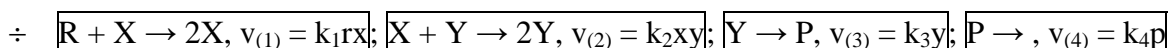
$$p_0 = 0.1; r_0 = 0.9; k_1 = 0.2 \Rightarrow p(t) = \frac{1}{9e^{-0.2t} + 1}; r(t) = 1 - \frac{1}{9e^{-0.2t} + 1}; \text{grafic - Figura 2.9}$$

Figura 2.9. Implementare Mathcad a autocatalizei



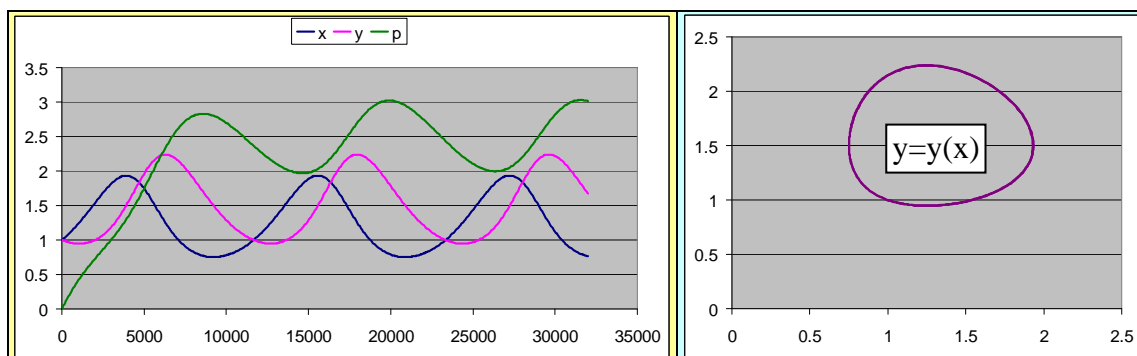
§7. Modelul Lotka - Volterra de oscilație autocatalitică

A. Lotka a propus în 1910 [Lotka AJ, 1910. J Phys Chem 14:271] pentru prima dată un mecanism de reacție complexă în fază omogenă care manifestă oscilații amortizate. Zece ani mai târziu [Lotka AJ, 1920, J Amer Chem Soc 42:1595], Lotka modifică mecanismul pentru a genera oscilații neamortizate. Mecanismul se numește Lotka-Volterra și evoluează după următoarea schemă de reacții (unde $[R]=r$, $[X]=x$, $[Y]=y$, $[P]=p$):



Ultima ecuație reprezintă un proces de extracție a produsului de reacție P, iar primele două etape sunt autocatalitice. În modelul Lotka-Volterra, concentrația reactantului R se menține constantă (de exemplu prin adaos în vasul de reacție sau prin intermediul unui echilibru între două faze nemiscibile, după cum este necesar). Aceste restricții fac ca intermediarii X și Y să aibă concentrații variabile: $\dot{x} = v_{(1)} - v_{(2)} = k_1 r x - k_2 x y$; $\dot{y} = v_{(2)} - v_{(3)} = k_2 x y - k_3 y$. Rezolvarea pe cale numerică este: $x_{n+1} = x_n(1 + (k_1 r - k_2 y_n)\Delta t)$; $y_{n+1} = y_n(1 + (k_2 x_n - k_3)\Delta t)$; $p_{n+1} = p_n + (k_3 y_n - k_4 p_n)\Delta t$. Cu valorile numerice: $x_0 = 1$, $y_0 = 1$, $p_0 = 0$, $r = 2$; $k_1 = 3$, $k_2 = 4$, $k_3 = 5$, $k_4 = 3$; $\Delta t = 10^{-4}$, $n = 0, 1..5 \cdot 10^5$ se pot genera șirurile numerice ale concentrațiilor intermediarilor $(x_n)_{n \geq 0}$, $(y_n)_{n \geq 0}$, și $(p_n)_{n \geq 0}$. Reprezentare grafică - Figura 2.10.

Figura 2.10. Aplicație numerică pentru modelul Lotka - Volterra



Ecuația $y=y(x)$ este "aproape" cea a unei elipse (fiind însă imposibil de "extras" analitic): $(x-1.32)^2 + 0.824 \cdot (y-1.57)^2 = 0.35 \pm 0.05$.

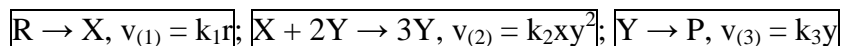
Analiza de mai sus se poate construi cu ajutorul aplicației Excel - Figura 2.11.

Figura 2.11. Iterația modelului Lotka - Volterra

	A	B		D	E	F
1	x0=	1	n	x		p
2	y0=	1				0
3	p0=	0	1	1.000E+0	9.999E-1	5.000E-4
4	r=	2	2	1.000E+0	9.998E-1	9.998E-4
5	k1=	3	3	1.001E+0	9.997E-1	1.499E-3
6	k2=	4	4	1.001E+0	9.996E-1	1.999E-3
7	k3=	5	5	1.001E+0	9.995E-1	2.498E-3
8	k4=	3	6	1.001E+0	9.994E-1	2.997E-3
9	Δt=	1E-4	7	1.001E+0	9.993E-1	3.496E-3

§8. Modelul brusselator de oscilație autocatalitică

Modelul brusselator a fost inițiat de un grup din Bruxelles condus de Ilya Prigogine și propune pentru prima dată mecanismul unei reacții a cărei evoluție converge către un atractor [Prigogine I, Nicolis G, 1967. J Chem Phys 46:3542]. Mai mulți autori au modificat această variantă și au studiat sisteme care funcționează după aceste mecanisme [Cook GB, Gray P, Knapp DG, Scott SK, 1989. J Phys Chem 93:2749; Alhumaizi K, Aris R, 1995. Pitman Research Notes in Mathematics, 341, Essex, Longman]. O variantă simplificată este (unde [R]=r, [X]=x, [Y]=y, [P]=p):



Ca și în cazurile anterioare, se face presupunerea că concentrația reactantului R se menține constantă, iar produsul P se poate extrage din sistem. Intermediarii sunt și de această dată X și Y. Conservarea masei pentru X și Y duce la: $\dot{x} = v_{(1)} - v_{(2)} = k_1r - k_2XY^2$; $\dot{y} = v_{(2)} - v_{(3)} = k_2XY^2 - k_3y$.

Ecuțiile de mai sus nu duc la un model atractor indiferent de valorile constantelor de viteză (k_1 , k_2 și k_3) și ale concentrațiilor (r , x_0 , y_0). Încercarea de a le rezolva este plină de surprize. Pentru cele mai multe valori se obține un sistem care evoluează către o poziție de

echilibru; există valori pentru care se regăsesc oscilații amortizate către echilibru; oscilațiile periodice neamortizate au însă și ele o pondere însemnată, fapt dovedit de majoritatea sistemelor vii, în care procesele biochimice celulare se bazează pe astfel de oscilații. Un exemplu în acest sens sunt procesele care se desfășoară în inimă; pulsațiile periodice ale inimii se datorează unor procese de acest tip. Importanța acestor procese este majoră. Acesta a și fost motivul pentru care în 1977 lui Ilya PRIGOGINE i-a fost conferit Premiul Nobel pentru Chimie, pentru studiile sale teoretice asupra sistemelor disipative.

Ecuatiile se simplifică dacă se aleg $r = 1$, $k_1 = 1$ și $k_3 = 1$, când sistemul de ecuații devine:

$$\dot{x} = 1 - k_2xy^2; \dot{y} = k_2xy^2 - y.$$

Nici acest sistem de ecuații diferențiale nu oferă însă mai multe șanse în rezolvarea sa analitică. Simularea numerică se realizează pe aceeași cale ca în exemplele anterioare. Astfel, scriem ecuațiile iterative de variație: $x_{n+1} = x_n + (1 - k_2x_ny_n^2)\Delta t$; $y_{n+1} = y_n + (k_2x_ny_n^2 - y_n)\Delta t$

Fie $k_2 = 0.88$ și $\Delta t = 10^{-2}$. Fie două cazuri: cazul (1): $x_0 = 1.5$ și $y_0 = 2$; cazul (2): $x_0 = 2$ și $y_0 = 2.5$.

Foaia de calcul Excel este redată în Figura 2.12.

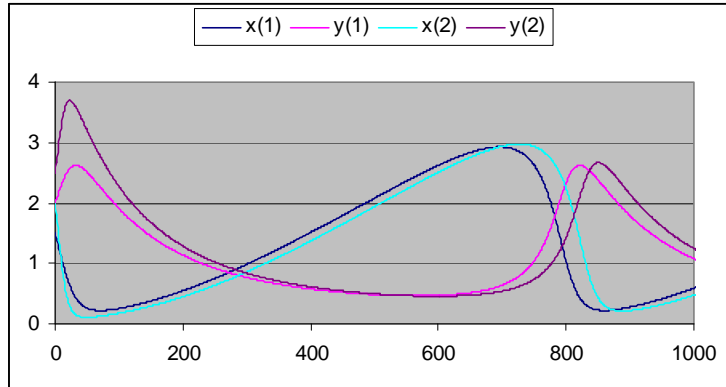
Figura 2.12. Iterația modelului brusselator

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	r=	1		z1					
2	k1=	1	n	x(1)	y(1)	p(1)	x(2)	y(2)	p(2)
3	k3=	1	0	1.5	2	0	2	2.5	0
4	k2=	0.88	1	1.5E+0	2.0E+0	2.0E+0	1.9E+0	2.6E+0	2.5E+0
5	Δt=	1E-2	2	1.4E+0	2.1E+0	2.0E+0	1.8E+0	2.7E+0	2.6E+0
6	Caz1		3	1.4E+0	2.1E+0	2.1E+0	1.7E+0	2.8E+0	2.7E+0
7	x0=	1.5	4	1.3E+0	2.1E+0	2.1E+0	1.6E+0	2.8E+0	2.8E+0
8	y0=	2	5	1.3E+0	2.2E+0	2.1E+0	1.5E+0	2.9E+0	2.8E+0
9	Caz2		6	1.2E+0	2.2E+0	2.2E+0	1.4E+0	3.0E+0	2.9E+0
10	x0=	2	7	1.2E+0	2.2E+0	2.2E+0	1.3E+0	3.1E+0	3.0E+0
11	y0=	2.5	8	1.2E+0	2.3E+0	2.2E+0	1.2E+0	3.2E+0	3.1E+0

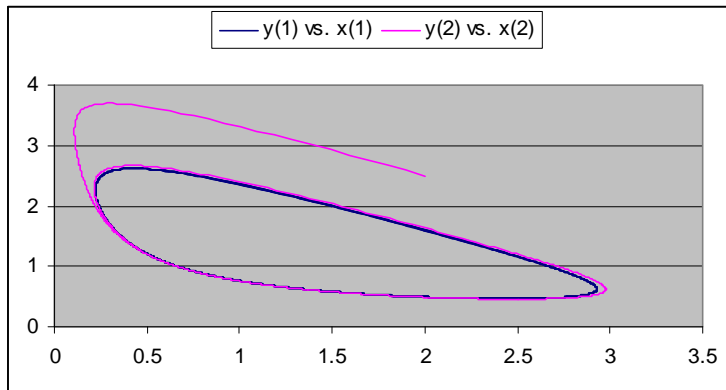
Diferența față de Lotka-Volterra este următoarea: LV oscilează în jurul valorilor inițiale ale concentrațiilor intermediarilor, în timp ce modelul brusselator converge în timp la aceeași ecuație de variație independent de valorile inițiale ale concentrațiilor intermediarilor. De fapt, nu pentru orice valori ale acestora apare atractorul; pentru un k_2 dat, există valori

minime $y_{0,\min}$ și $x_{0,\min}$ de la care apar oscilațiile periodice și sistemul tinde către atractor. Pentru diferite domenii de variație ale lui n se obțin concentrațiile intermediarilor $(x_n)_{n \geq 0}$ și $(y_n)_{n \geq 0}$ - figura 2.13.

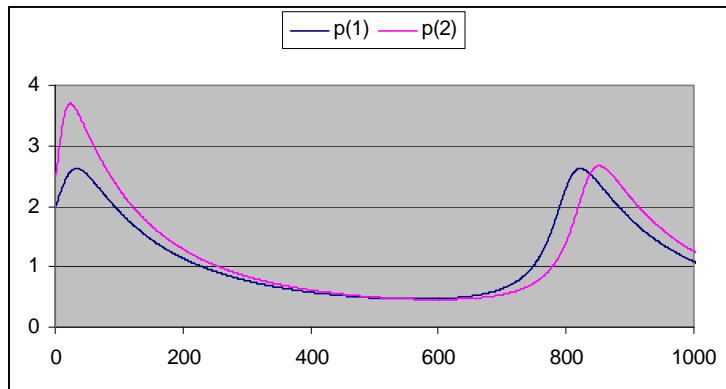
Figura 2.13. Evoluția către atractor în modelul brusselator de oscilație autocatalitică



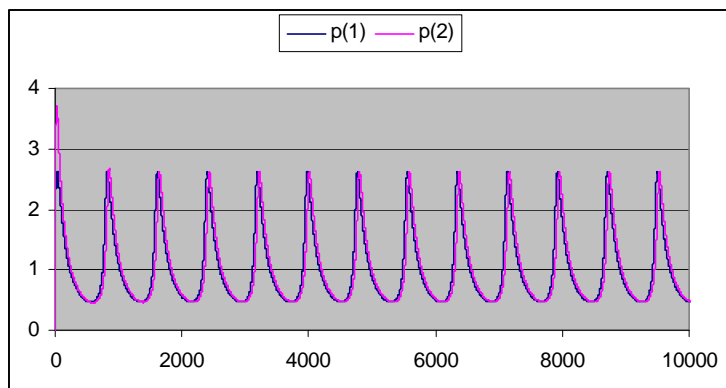
Pentru $n = 0, 1..1000$:



Pentru $n = 0, 1..1000$:



Pentru $n = 0, 1..1000$:



Pentru $n = 0, 1..10000$:

§9. Modelul oregonator

Modelul oregonator a fost inițiat de un grup din Oregon condus de Richard NOYES și implică 18 etape elementare și 21 de specii chimice diferite. O variantă simplificată este (cu aceleași notații):

- $A + Y \rightarrow X, v_{(1)} = k_1ay;$
- $X + Y \rightarrow P, v_{(2)} = k_2xy;$
- $A + X \rightarrow 2X + Z, v_{(3)} = k_3ax;$
- $2X \rightarrow Q, v_{(4)} = k_4x^2;$
- $Z \rightarrow Y, v_{(5)} = k_5z;$

÷ Legile de conservare a masei sunt:

- (X): $\dot{x} = k_1ay - k_2xy + k_3ax - 2k_4x^2$
- (Y): $\dot{y} = -k_1ay - k_2xy + k_5z$
- (Z): $\dot{z} = k_3ax - k_5z$

÷ Ecuațiile numerice de variație:

- După un șir lung de substituții și rescalări se ajunge la:

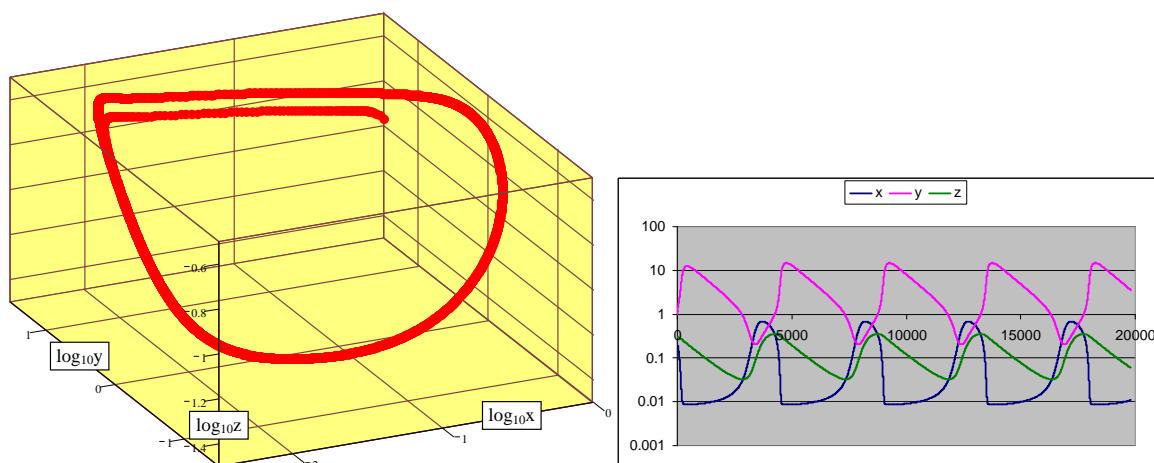
- $x_{n+1} = x_n + (qy_n - x_ny_n + x_n(1 - x_n))\Delta t / \varepsilon$
- $y_{n+1} = y_n + (-qy_n - x_ny_n + fz_n)\Delta t / \eta$
- $z_{n+1} = z_n + (x_n - z_n)\Delta t$

- Se pot alege următoarele valori:

- $\varepsilon = 8e-3; \eta = 1e-1; q = 2e-3; f = 1;$
- $x_0 = 0.2; y_0 = 1; z_0 = 0.3;$

÷ Reprezentarea grafică tridimensională a variației concentrațiilor $z=f(x, y)$ este dată în figura 2.14.

Figura 2.14. Evoluția reacției în modelul oregonator

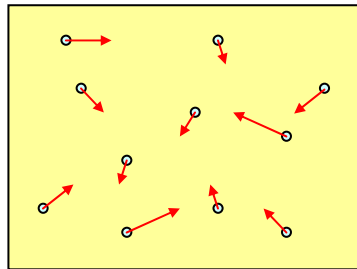


3. Modelarea stării gazoase

§1. Modelul gazului ideal

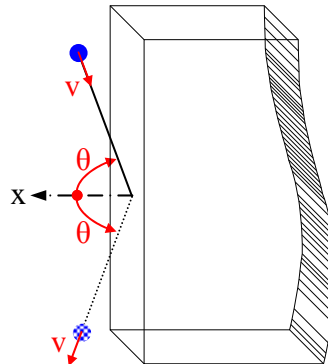
(*teoria cinetică a gazelor*) Modelul gazului ideal este construit în contextul teoriei cinetice a gazelor [¹], care definește o serie de presupuneri [²] (vezi Figura 3.1):

Figura 3.1. Reprezentarea unui gaz ideal



- ÷ Moleculele gazului sunt particule foarte mici astfel încât volumul total al moleculelor de gaz este mult mai mic decât volumul spațiului în care acestea se află și respectiv distanța medie ce le separă este mult mai mare decât diametrul lor.
- ÷ Moleculele au aceeași masă.
- ÷ Numărul de molecule este suficient de mare pentru ca abaterea de la ipotezele statistice cu privire la acestea să fie neglijabilă.
- ÷ Moleculele sunt într-o mișcare permanentă, întâmplătoare și rapidă; în această mișcare ele se ciocnesc unele de altele și de pereții ce delimitează spațiul în care se află.

Figura 3.2. Ciocnirea elastică a unei molecule de un perete pe direcția unei axe



- ÷ Toate ciocnirile sunt perfect elastice; se conservă astfel atât impulsul cât și energia; forma

¹ Bryan G. H., *The Kinetic Theory of Gases*, Nat. 51, 1894, p. 152.

² Groth C. P. T., *Kinetic Theory of Gases*, Courses in Fluid Dynamics, University of Toronto Institute for Aerospace Studies, 2000.

moleculilor este considerată sferică.

÷ Cu excepția ciocnirilor interacțiunile între molecule sunt neglijabile; nu există forțe între acestea; implicit: efectele relativiste sunt neglijabile; efectele de mecanică cuantică sunt neglijabile (distanța între particule este mult mai mare decât lungimea de undă termală 'de Broglie'; dinamica moleculelor poate fi tratată clasic - ecuațiile de mișcare ale moleculelor sunt reversibile în timp); interacțiunea neglijabilă între moleculele de gaz implică de asemenea că energia potențială de interacțiune dintre molecule este mult mai mică decât energia cinetică.

÷ Energia cinetică medie a moleculelor depinde doar de temperatura sistemului.

÷ Durata unei ciocniri este mult mai mică în raport cu timpul între două ciocniri;

Presupunerea de mai sus pun bazele cantitative ale exprimării proprietăților gazelor, folosind următoarea succesiune de raționamente:

÷ Considerând o ciocnire între o moleculă și un perete perpendicular pe axa x, (Figura 3.2) variația impulsului în ciocnirea perfect elastică a unei molecule de perete este $2m|v_x|$.

÷ Considerând (probabilistic) că jumătate din particulele cu viteza $|v_x|$ aflate în vecinătatea peretelui (la distanța de cel mult $|v_x|\Delta t$, Δt o unitate arbitrară de timp) ciocnesc peretele, variația totală a impulsului produsă asupra peretelui este (în care n numărul de moli pentru moleculele aflate în incinta de volum V și S suprafața peretelui):

$$\Delta P = F \cdot \Delta t = 2 \cdot m \cdot |v_x| \cdot \frac{1}{2} \cdot (S \cdot |v_x| \cdot \Delta t / V) \cdot (n \cdot N_A) = n \cdot (m \cdot N_A) \cdot S \cdot v_x^2 \cdot \Delta t / V$$

÷ Forța de apăsare asupra peretelui ($F = \Delta P / \Delta t$) și presiunea ($p = F / S$) rezultă imediat (în care $m \cdot N_A$ a fost înlocuit cu masa molară M):

$$F = n \cdot M \cdot S \cdot v_x^2 / V; p = n \cdot M \cdot v_x^2 / V$$

÷ Evident că v_x^2 este o valoare medie; mai mult, există șanse egale și cu privire la ciocnirea în direcția axei y și axei z astfel încât putem recompu viteza pătratică medie din:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3v_x^2 = 3v_y^2 = 3v_z^2$$

÷ Revenind la expresia presiunii, se poate așadar exprima cantitatea $p \cdot V$ ca:

$$p \cdot V = n \cdot M \cdot \left(\frac{1}{3}\right) \cdot v^2$$

÷ Întrucât v^2 este o viteză pătratică medie, se notează cu tilda:

$$\tilde{v} = \sqrt{v^2}; p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot n \cdot M \cdot \tilde{v}^2$$

÷ Deoarece 'energia cinetică medie a moleculelor depinde doar de temperatura sistemului' putem scrie că (în care R este o constantă, constanta gazelor ideale):

$$p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot n \cdot M \cdot \tilde{v}^2 = n \cdot R \cdot f(T)$$

Pentru a stabili expresia funcției $f(T)$ avem nevoie de experiment.

§2. Echilibrul mecanic și echilibrul termic

(presiunea și echilibrul mecanic) Presiunea p se definește ca fiind forța raportată la unitatea de suprafață. Un sistem format din două gaze separate printr-un perete mobil este în echilibru mecanic dacă presiunile celor două gaze sunt egale, $p_1=p_2$ (Figura 3.3).

Figura 3.3. Echilibrul mecanic între presiuni cu ajutorul unui perete mobil



Unitatea în S.I. pentru presiune este pascalul (Pa), $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ dar mai sunt folosite bar, atmosfera (atm) și torr: $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$; $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mmHg}$.

Ex.1. Să presupunem că Isaac Newton cântărea 65kg. Să se calculeze presiunea pe care o exercita pe pământ când era încălțat cu:

- (a) bocanci cu tălpi, de arie totală de 250 cm^2 ;
- (b) patine, cu arie totală de 2 cm^2 .

Rezolvare: forța exercitată de Newton este $F = 65 \text{ kg} \cdot 9.81 \text{ ms}^{-1} = 6.4 \cdot 10^2 \text{ N}$ și e aceeași în ambele cazuri; presiunea este F/A , unde A aria, deci $p_{(a)} = 6.4 \cdot 10^2 / 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 = 2.6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$; $p_{(b)} = 3.2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$. O presiune de 26 kPa corespunde la 0.26 atm și o presiune de 3.2 MPa corespunde la 31 atm.

Ex.2. Să se calculeze presiunea exercitată pe suprafața pământului de o masă de 1kg prin vârful unui ac cu suprafața de 10^{-2} mm^2 . **R:** $9.8 \cdot 10^2 \text{ MPa} = 9.7 \cdot 10^3 \text{ atm}$.

Ex.3. Să se calculeze presiunea la baza unei coloane de lichid, cu densitatea ρ și înălțimea h .

Rezolvare: $p = \rho gh$ și este independentă de forma secțiunii coloanei; masa crește cu suprafața dar în aceeași măsură crește și suprafața pe care acționează forța, cele două efecte compensându-se.

Ex.4. Să se calculeze presiunea la baza unei coloane cu lungimea l care face un unghi α cu verticala. **R:** $p = \rho gl \cos(\alpha)$.

(temperatura și echilibrul termic)

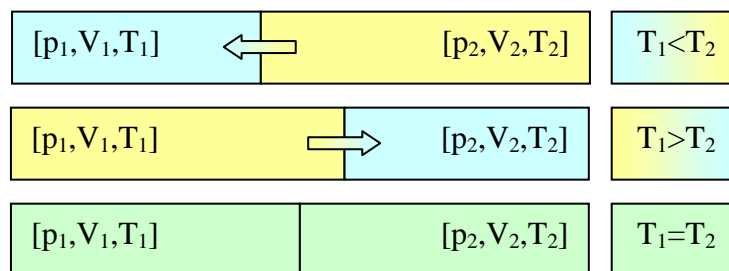
Temperatura T este o mărime de stare intensivă ce măsoară starea termică a sistemului dată de agitația termică a moleculelor.

Conceptul de temperatură provine din observația că o variație în starea fizică (ex. volum) poate avea loc când două obiecte sunt în contact unul cu celălalt (fier înroșit în apă).

O variație de stare se interpretează ca un transfer de energie sub formă de căldură de la un obiect la altul. Temperatura este proprietatea care indică *direcția* de transfer a energiei; dacă energia trece de la A la B spunem că A are *temperatură* mai mare decât B (dă direcția

transferului de energie, vezi Figura 3.4).

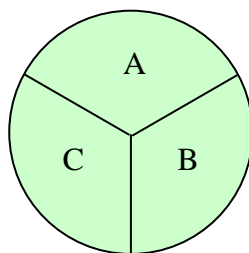
Figura 3.4. Transferul de energie și stabilirea echilibrului termic



Dacă nu are loc nici o schimbare când cele două obiecte A și B sunt în contact termic atunci se spune că A și B sunt în echilibru termic.

(*tranzitivitatea echilibrului termic*) Principiul "0" al termodinamicii postulează că dacă A este în echilibru termic cu B și B este în echilibru termic cu C atunci și C este în echilibru termic cu A (Figura 3.5).

Figura 3.5. Reprezentarea tranzitivității echilibrului termic



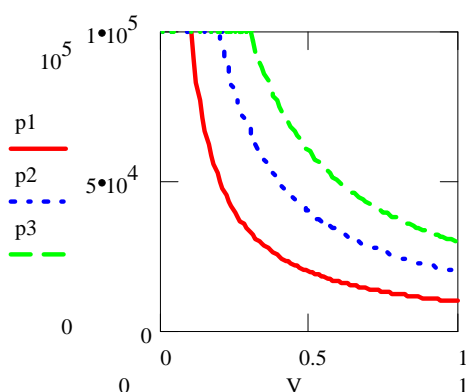
Principiul 0 stă la baza construcției termometrului, care indică variația temperaturii prin intermediul variației unei proprietăți fizice, cum este dilatarea în lungime a unei coloane de mercur.

§3. Legile gazelor ideale

(*izoterme*) Robert Boyle [³] a arătat cu bună aproximație, în 1661, că pentru o cantitate de gaz aflată la o temperatură constantă, presiunea și volumul sunt date de $p \cdot V = \text{const.}$ (Legea Boyle-Mariotte). În Figura 3.6 se prezintă dependența presiune (volum) pentru o cantitate de gaz aflată la diferite temperaturi; fiecare curbă e o hiperbolă și se numește *izotermă*. Dependența $p_1 = p_1(V)$ este corespunzătoare unei temperaturi T_1 mai mică decât T_2 a dependenței $p_2 = p_2(V)$ și aceasta la rândul ei mai mică decât T_3 a dependenței $p_3 = p_3(V)$.

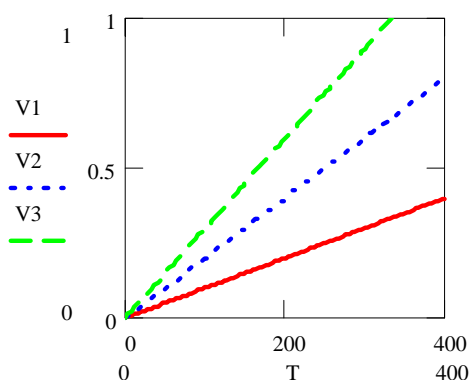
³ John B. WEST, 2005. Robert Boyle's landmark book of 1660 with the first experiments on rarified air. J Appl Physiol 98(1):31-39.

Figura 3.6. Izotermele gazului ideal ($p_1V = 10^4$, $p_2V = 2 \cdot 10^4$, $p_3V = 3 \cdot 10^4$)



(*izobare*) J. L. Gay-Lussac [4] a studiat efectul temperaturii asupra unei probe de gaz menținută la o presiune constantă și a observat că $V/T = \text{const.}$ (Legea Gay-Lussac). În Figura 3.7 se prezintă dependența volum (temperatură) pentru un gaz aflat la diferite presiuni; fiecare dependență este liniară și se numește izobară. Dependența $p_1 = p_1(T)$ este corespunzătoare unui volum V_1 mai mic decât V_2 a dependenței $p_2 = p_2(T)$ și aceasta la rândul ei mai mic decât V_3 a dependenței $p_3 = p_3(T)$.

Figura 3.7. Izobarele gazului ideal ($V_1/T = 10^{-3}$, $V_2/T = 2 \cdot 10^{-3}$, $V_3/T = 3 \cdot 10^{-3}$)

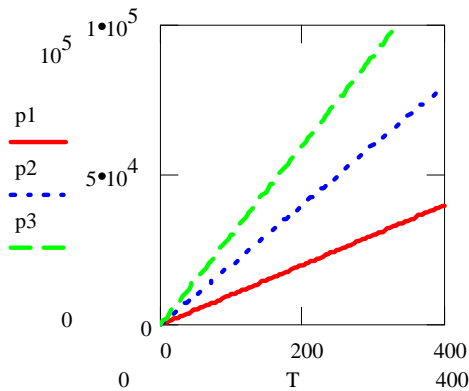


(*izocore*) Louis Charles [5] a studiat efectul temperaturii asupra unei probe de gaz menținută la un volum constant și a observat că $p/T = \text{const.}$ (Legea Charles). Explicația moleculară a legii lui Charles constă în faptul că prin ridicarea temperaturii unui gaz crește viteza medie a moleculelor sale, acestea se ciocnesc mai frecvent de pereții vasului și au astfel un impact mai puternic, astfel crește presiunea efectuată de moleculele gazului asupra acestora. Dependența $V_1 = V_1(T)$ (Figura 3.8) este corespunzătoare unei presiuni p_1 mai mari decât p_2 a dependenței $V_2 = V_2(T)$ și aceasta la rândul ei mai mare decât p_3 a dependenței $V_3 = V_3(T)$.

Figura 3.8. Izocorele gazului ideal ($p_1/T = 100$, $p_2/V = 200$, $p_3/V = 300$)

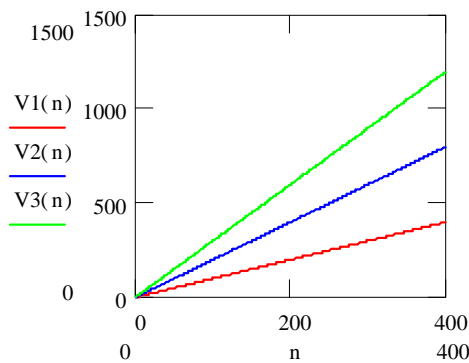
⁴ Martin K. BARNETT, 1941. A brief history of thermometry. Journal of Chemical Education 18(8):358-363.

⁵ Joseph-Louis GAY-LUSSAC, 1802. The Expansion of Gases by Heat. Annales de Chimie 43:137-142.



(*molaritate*) O ultimă informație experimentală importantă este că la presiune și temperatură date, volumele molare V_m ale tuturor gazelor sunt aproximativ aceleași iar pentru gazul ideal sunt identice. Această observație duce la legea lui Avogadro [6]: $V/n = \text{const.}$ la $p = \text{const.}$ și $T = \text{const.}$ care este formularea modernă a legii formulate de Avogadro: "volume egale de gaz la aceeași presiune și temperatură conțin același număr de molecule". Dependența $V_1 = V_1(n)$ (Figura 3.9) este corespunzătoare unei concentrații molare $c_{m,1}$ ($c_m = n/V$) mai mari decât $c_{m,2}$ a dependenței $V_2 = V_2(n)$ și aceasta la rândul ei mai mare decât $c_{m,3}$ a dependenței $V_3 = V_3(n)$.

Figura 3.9. Volumele molare ale gazului ideal ($V_1/n = 1$, $V_2/n = 2$, $V_3/n = 3$)



§4. Legea generală a gazelor ideale

În Tabelul 3.1 se sintetizează cele 4 legi experimentale cu privire la comportarea gazelor păstrând 2 parametrii constanți și urmărind evoluția celorlalți 2:

⁶ Amadeo AVOGADRO, 1810. Essai d'une maniere de determiner les masses relatives des molecules elementaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons. Journal de Physique 73(#4):58-76.

Tabelul 3.1. Legile experimentale ale gazelor

Nume	Lege	Condiții
(Boyle-Mariotte)	$pV = \text{const.}$	$n = \text{const.}, T = \text{const.}$
(Gay-Lussac)	$V/T = \text{const.}$	$n = \text{const.}, p = \text{const.}$
(Charles)	$p/T = \text{const.}$	$n = \text{const.}, V = \text{const.}$
(Avogadro)	$V/n = \text{const.}$	$p = \text{const.}, T = \text{const.}$

Revenind asupra modelului gazului ideal, unde s-a stabilit că $p \cdot V = n \cdot R \cdot f(T)$, rezultă în mod evident că legea Boyle-Mariotte poate fi privită ca o consecință a acestui model (când $T = \text{const.}$ atunci și $f(T) = \text{const.}$ și deci și $p \cdot V/n = \text{const.}$; pentru $n = \text{const.}$ rezultă $p \cdot V = \text{const.}$). În mod similar legea Avogadro poate fi privită ca o consecință a modelului gazului ideal (din nou când $T = \text{const.}$ atunci $p \cdot V/n = \text{const.}$; pentru $p = \text{const.}$ rezultă $V/n = \text{const.}$).

Pentru a obține legea generală a gazelor putem porni de la celelalte două legi experimentale (Gay-Lussac și Charles).

Fie expresia implicită a temperaturii ca funcție de presiune și volum $f(T) = p \cdot V / (n \cdot R)$. Vrem să determinăm expresia lui f și în acest sens exprimăm diferențiala totală:

$$df(T) = \frac{\partial}{\partial p} \frac{pV}{nR} dp + \frac{\partial}{\partial V} \frac{pV}{nR} dV + \frac{\partial}{\partial n} \frac{pV}{nR} dn$$

În cadrul definit de (Gay-Lussac) (pentru $p = \text{const.}$, $dp=0$ și $n = \text{const.}$, $dn=0$) diferențiala totală devine:

$$df(T) = \frac{\partial}{\partial V} \frac{pV}{nR} dV = \frac{p}{nR} dV \Rightarrow dV = \frac{nR}{p} df(T) = k_1 df(T)$$

Deoarece în cadrul definit de (Gay-Lussac) $V/T = \text{const.}$, adică $dV = k_2 \cdot dT$. Egalând cele două expresii pentru dV : $dV = k_1 df(T) = k_2 dT$, de unde $df(T)/dT = k_3$ și $f(T) = T + k_0$.

Am obținut deci că $T + k_0 = p \cdot V / (n \cdot R)$. Constanta k_0 definește capătul scalei de temperatură. Există astfel scală de temperatură pentru care $k_0 = 0$ și aceasta este când (această scală de temperatură este scala Kelvin):

$$p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot n \cdot M \cdot \tilde{v}^2 = n \cdot R \cdot T$$

Valoarea constantei R (constanta universală a gazelor perfecte) se poate obține din calculul variațional al unei cantități date de gaz: $\Delta(p \cdot V) = n \cdot R \cdot \Delta T$ și definește unitatea scalei de temperatură.

Scala Celsius împarte variația proprietății fizice observate de la echilibrul cu sistemul "apă + gheață" până la echilibrul cu sistemul "apă la fierbere" în 100 de diviziuni, numite grade Celsius și notate °C. Scala Celsius este identică cu *scala Kelvin* ^[7] (scara

⁷ William THOMSON (Lord Kelvin), 1848. On an Absolute Thermometric Scale - founded on Carnot's Theory of the Motive Power of Heat, and calculated from Regnault's Observations. Philosophical Magazine (October 1848). Reprinted in 1882: Mathematical and Physical Papers 1:100-106.

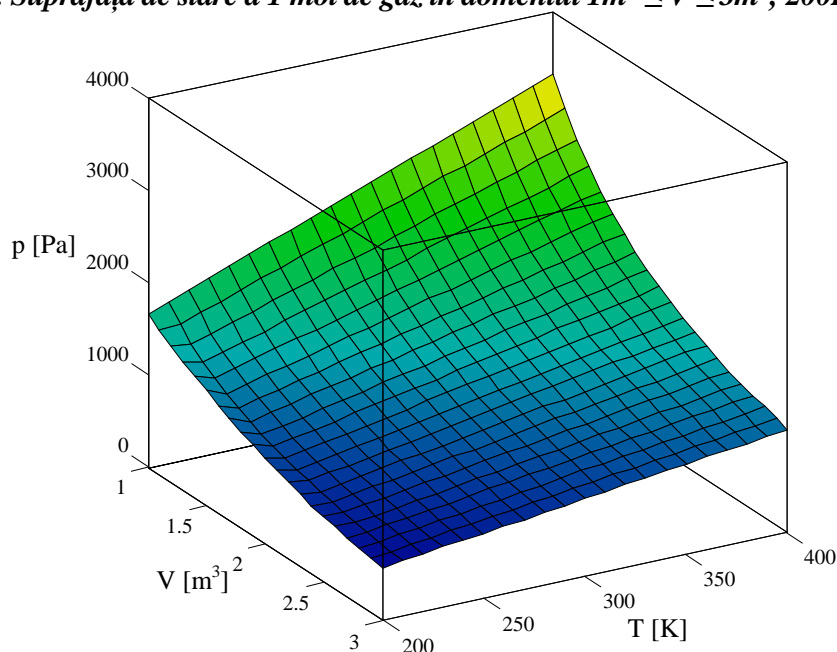
termodinamică de temperatură) din construcție. În Tabelul 3.2 sunt redate 4 scale de temperatură.

Tabelul 3.2. Scale de temperatură

Scala	Relație de definiție	Remarci	Termodinamica
Kelvin	$p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot M \cdot \tilde{v}_T^2 = R \cdot T$ 1 "grad" din definiția scalei Celsius	unitatea din sistemul internațional	$T = 0$ când $v_T = 0$
Celsius	$t_C = 0^\circ\text{C}$ când "apă + gheață" la p_0 $t_C = 100^\circ\text{C}$ când "apă la fierbere" la p_0	$n \cdot R = p \Delta V / \Delta t$ de unde rezultă R (experimental)	$t(^{\circ}\text{C}) = T - T_0$ $T_0 = p_0 V_0 / R$ de unde rezultă T_0 (estimat)
Fahrenheit	$t_F = 0^\circ\text{F}$ când "apă + sare + gheață" (saturată) la p_0 $t_F = 32^\circ\text{F}$ când "apă + gheață" la p_0	$t_F = t_R - 459.67$	$t_F = \frac{9}{5} \cdot T - F_0$ de unde rezultă F_0 (estimat)
Rankine	1 "grad" din definiția scalei Fahrenheit	$t_R = \frac{9}{5} \cdot T$	$t_R = 0$ când $v_{tR} = 0$
$p_0 = 101325 \text{ Nm}^{-2}$ (convențional); $V_0 = 22.41 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (experimental); $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$ (experimental); $T_0 = 273.15 \text{ K}$ (estimat); $F_0 = 459.67^\circ\text{F}$ (estimat)			

Suprafața din Figura 3.10 este o diagramă a presiunii unei cantități fixe de gaz ideal reprezentată în funcție de volumul său și de temperatura termodinamică conform ecuației generale a gazului ideal ($pV=nRT$).

Figura 3.10. Suprafața de stare a 1 mol de gaz în domeniul $1 \text{ m}^3 \leq V \leq 3 \text{ m}^3$; $200 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$



Ex.5. Într-un proces industrial azotul este încălzit la 500K, într-un vas de volum constant. Dacă el intră în vas la o presiune de 100atm și temperatura de 300K, ce presiune ar exercita la temperatura de lucru, dacă s-ar comporta ca un gaz perfect?

Rezolvare: $p_1 V_1 / T_1 = R = p_2 V_2 / T_2$, de unde $p_2 = 500 \text{ K} \cdot 100 \text{ atm} / 300 \text{ K} = 167 \text{ atm}$.

Remarcă: Experimental se constată că presiunea este de 183atm, ceea ce face ca ipoteza gazului perfect să provoace o eroare de 10%.

Ex.6. Care ar fi temperatura aceleiași probe supusă la o presiune de 300atm? **R:** 900K.

O serie de condiții se folosesc curent ca "standard" pentru raportarea datelor, fiind redate în Tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Condiții standard de referință

t	p	V _m	Standard (%RH)
0	101.325	22.41	NIST, ISO 10780 (fost STP-IUPAC)
0	100	22.71	STP-IUPAC
15	101.325	23.64	ISA-ICAO, ISO13443, EEA, EGIA (0)
15	100	23.96	SPE
20	101.3	24.06	ISO5011 (50)
20	101.325	24.05	EPA, NIST
20	100	24.37	CAGI (0)
25	101.325	24.46	EPA
25	100	24.79	SATP-NBS

t: temperatură (°C); p: presiune (kPa); %RH: umiditate relativă; V_m: volum molar (mol·l⁻¹)
 STP: temperatura și presiunea standard; SATP: temperatura și presiunea ambiantă standard

(*caracterizarea stării gazoase*) Cea mai simplă stare a materiei este starea gazoasă care se caracterizează prin faptul că umple orice vas pe care-l ocupă. Din punctul de vedere al modelului, avem gaze ideale și gaze reale iar din punctul de vedere al compoziției avem gaze pure și amestecuri de gaze.

Starea fizică a unei probe se caracterizează prin proprietățile sale fizice; două probe ale unei aceleiași substanțe care au aceleași proprietăți fizice sunt în aceeași stare.

Starea unui gaz real este specificată de regulă prin valorile a trei sau patru parametri de stare.

Starea unui gaz ideal este specificată prin valorile a trei parametri de stare independenți (presiune, temperatură, volum, densitate, cantitate de substanță, număr de molecule, ș.a.m.d.), fapt care ne este arătat de relația $p \cdot V = n \cdot R \cdot f(T)$. O primă consecință este că nu toți parametrii de stare sunt independenți, așa cum o dovedește și ecuația de stare a gazului ideal, obținută până în acest punct: $p = (n/V) \cdot Rf(T)$, unde R este o constantă comună pentru toate gazele, numită constanta universală a gazelor perfecte.

§5. Distribuția moleculelor după viteze

Din relația obținută anterior cuplând teoria cinetică a gazelor cu observațiile experimentale și anume $p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot n \cdot M \cdot \tilde{v}^2 = n \cdot R \cdot T$ se poate obține expresia pentru radical din

viteza pătratică medie (unde $k = R/N_A$ constanta lui Boltzmann):

$$\tilde{v} = \sqrt{3RT/M} = \sqrt{3kT/m}$$

Energia cinetică a gazului se obține multiplicând energia cinetică medie cu numărul de molecule ($n \cdot N_A$):

$$E_C = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \frac{3kT}{m} \cdot n \cdot N_A = \frac{3}{2} nRT$$

Ex.7. Masa molară a He este $4.003 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cât este radicalul vitezei pătratice medii la 25°C ?

Rezolvare: la 298.15K , $\tilde{v} = \sqrt{3RT/M} = 1363\text{ms}^{-1}$.

(obținerea distribuției după viteze) Următoarea succesiune de raționamente duce la expresia funcției de distribuție a moleculelor după viteză:

÷ Fie v viteza momentană a unei molecule; deoarece $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ există o funcție de distribuție după viteza v : $f = f(v) = f(v_x, v_y, v_z)$ și câte o funcție de distribuție pentru vitezele pe fiecare axă $g_x = g_x(v_x)$, $g_y = g_y(v_y)$, $g_z = g_z(v_z)$;

÷ Alegerea direcțiilor sistemului de referință este arbitrară, mișcarea este haotică deci rezultă că $g_x = g_y = g_z = g$;

÷ Deoarece $v_x, v_y, v_z \in (-\infty, +\infty)$ fără restricții, cel mai probabil urmează legea de distribuție Gauss, $g(x) = \alpha e^{-\beta x^2}$, cu $\beta > 0$;

÷ Punem condiția ca g să fie o funcție de distribuție:

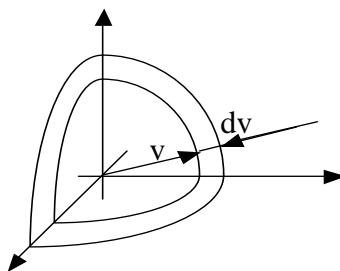
$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) dx = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \alpha \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\beta}} \text{ deci } g(x) = \alpha e^{-\pi \alpha^2 x^2}$$

÷ Probabilitatea ca $v_x \in [v_x, v_x + dv_x)$, $v_y \in [v_y, v_y + dv_y)$, $v_z \in [v_z, v_z + dv_z)$ este egală cu produsul probabilităților evenimentelor independente, $g(v_x)dv_x, g(v_y)dv_y, g(v_z)dv_z$:

$$g(v_x)dv_x \cdot g(v_y)dv_y \cdot g(v_z)dv_z = g(v_x)g(v_y)g(v_z)dv_x dv_y dv_z = \alpha^3 g(v)dv_x dv_y dv_z$$

÷ Cantitatea $dv_x dv_y dv_z = dV = dV(v_x, v_y, v_z)$ este elementul de volum din spațiul vitezelor; Facem transformarea la coordonate polare (vezi Figura 3.11; fie sfera de rază v ; volumul sferei din spațiul vitezelor este $V(v) = 4\pi v^3/3$ și elementul de volum este $dV = dV(v) = 4\pi v^2 dv$

Figura 3.11. Vectorul viteză în coordonate polare



÷ Probabilitatea de a găsi molecula în elementul de volum (al vitezelor) considerat este:

$$f(v)dv = \alpha^2 g(v)dv_x dv_y dv_z = \alpha^2 g(v) \cdot 4\pi v^2 dv \text{ deci } f(v) = 4\pi v^2 \alpha^2 g(v)$$

÷ Valoarea lui α se obține din (echi)partiția energiei:

$$\frac{RT}{M} = \tilde{v}_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} v^2 \cdot \alpha e^{-\pi\alpha^2 v^2} dv = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} v^4 e^{-\pi\alpha^2 v^2} dv = \alpha \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\pi^3 \alpha^6}} = \frac{1}{2\alpha\pi} \text{ deci } \alpha = M/2\pi RT$$

(distribuția Maxwell-Boltzmann) Exprimând acum expresia funcției f:

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{M}{RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

am obținut distribuția moleculelor după viteză (sau distribuția Maxwell-Boltzmann [8]).

Având la dispoziție această funcție de distribuție, putem acum exprima viteza pătratică medie și viteza medie:

$$\tilde{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{M}{RT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-Mv^2/2RT} dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{M}{RT} \right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{8 \cdot \left(\frac{M}{2RT} \right)^{5/2}} = 3 \left(\frac{RT}{M} \right)^2$$

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{M}{RT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-Mv^2/2RT} dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{M}{RT} \right)^{3/2} \frac{1}{2 \cdot \left(\frac{M}{2RT} \right)^2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Reprezentând grafic dependența $f = f(v)$ pentru diferite temperaturi T și masa molară $M = 4 \cdot 10^{-3}$ kg/mol (He), obținem graficul din Figura 3.12, unde $f_1 = f_1(T_1)$, $f_2 = f_2(T_2)$, $f_3 = f_3(T_3)$.

Figura 3.12. Modulul vitezelor moleculare din modelul Maxwell-Boltzmann pentru He

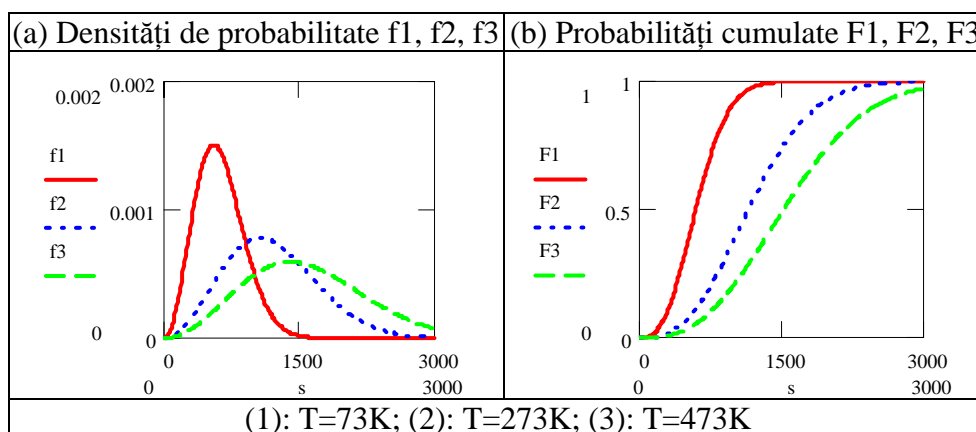


Figura 3.12 (aceiași gaz la diferite temperaturi $T_1 > T_2 > T_3$) arată că viteza are un domeniu de variație mai îngust la temperaturi joase și mai larg la temperaturi mai mari.

⁸ McDowell S. A. C., *A Simple Derivation of the Boltzmann Distribution*, J. Chem. Educ., 76, 1999, p. 1393.

Dacă $T = T_1 = T_2 = T_3$ atunci Figura 3.12 arată că viteza are un domeniu de variație mai îngust pentru moleculele mari și mai larg pentru moleculele mici.

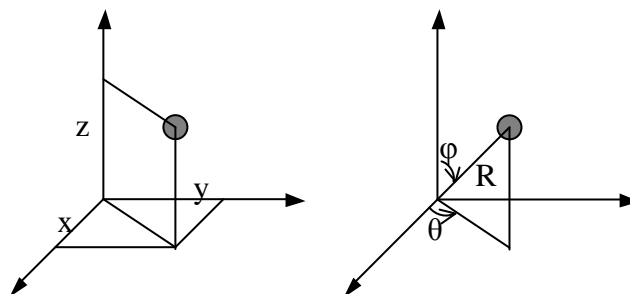
§6. Modelul gazului ideal aplicat la molecule cu mai mulți atomi

În deducerea formulei pentru viteza pătratică medie a moleculelor unui gaz monoatomic s-a obținut ecuația: $\tilde{v}^2 = 3RT/M = 3kT/m$ unde s-a considerat că gazul este alcătuit din molecule sferice. Coeficientul 3 s-a obținut din echipartiția energiei pe cele trei grade de libertate (x,y,z).

Problema gradelor de libertate, așa cum s-a văzut în modelul gazului ideal, joacă un rol esențial în stabilirea relației cantitative între temperatură și viteza termică. Problema calculării gradelor de libertate a unui sistem este o problemă mecanică fundamentală, uneori implicând algoritmi complecși de calcul. În statistica matematică cel care a pus bazele calculului gradelor de libertate a fost R. A. Fisher [⁹].

Putem privi molecula dintr-un sistem de coordonate carteziene (Oxyz) sau polare (OR $\theta\phi$) - Figura 3.13. Relațiile de transformare de la coordonatele polare la coordonate carteziene sunt: $x = R\sin\phi\cos\theta$; $y = R\sin\phi\sin\theta$; $z = R\cos\phi$

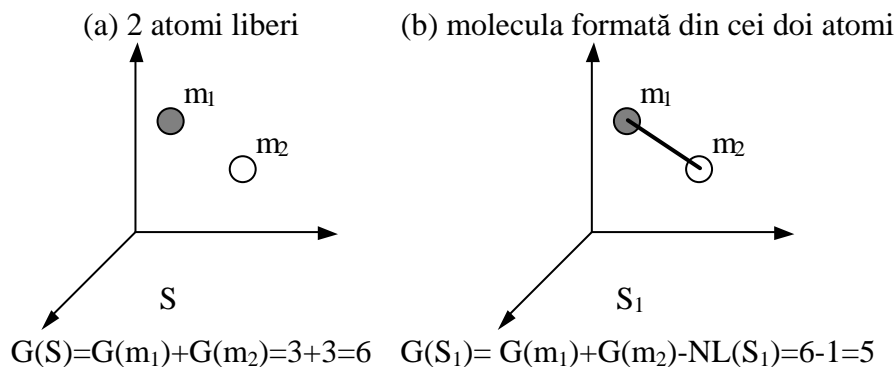
Figura 3.13. Molecula în sisteme coordonate carteziene și polare



Să considerăm acum un sistem format din două molecule sferice. Pentru acest sistem numărul gradelor de libertate este suma gradelor de libertate corespunzătoare fiecărei molecule în parte (Figura 3.14). Dacă considerăm acum o moleculă compusă din două componente (atomi, ioni) sferice, pentru calculul numărului gradelor de libertate se aplică Teorema lui Lagrange referitoare la sistemele cu legături: $S = \{m_1, \dots, m_n\}$; $G(S) = \sum_{1 \leq i \leq n} G(m_i) - NL(m_1, \dots, m_n)$, așa încât rezultă pentru S_1 un număr de $G(S_1) = 5$ grade de libertate (Figura 3.14).

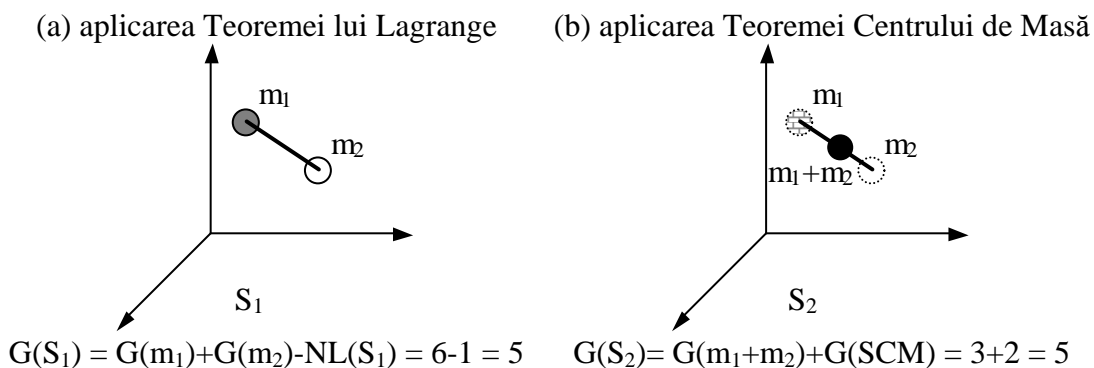
⁹ Ronald. A. FISHER, 1935. The design of experiments. Edinburgh & London: Oliver & Boyde.

Figura 3.14. Aplicarea Teoremei lui Lagrange



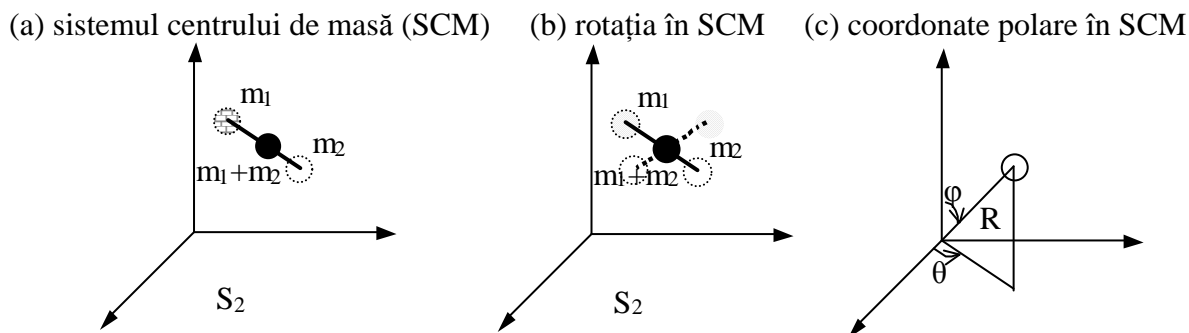
Același rezultat poate fi obținut și pe altă cale, pornind de la centrul de masă al sistemului de două particule (Figura 3.15).

Figura 3.15. Calculul gradelor de libertate ale unei molecule



Pentru calculul gradelor de libertate ale sistemului (m_1, m_2) privit din sistemul centrului de masă se realizează construcțiile din Figura 3.16, când se observă că sistemul are exact două grade de libertate.

Figura 3.16. Gradele de libertate ale unei molecule cu centrul de masă fixat



Deoarece sistemul centrului de masă are trei grade de libertate, însumând (mișcarea centrului de masă și mișcarea corpurilor păstrând centrul de masă fix sunt mișcări independente) rezultă cinci grade de libertate.

Rezultatul obținut este corect în ipoteza temperaturilor joase, în care moleculele

posedă doar energie de translație și rotație în jurul centrului de masă.

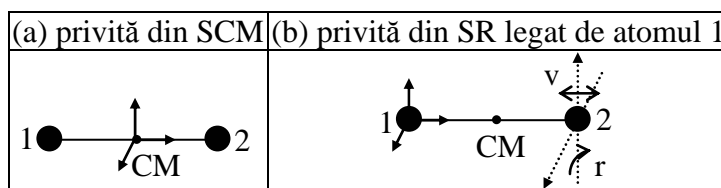
La temperaturi înalte, apar încă două mișcări, de vibrație în jurul poziției de echilibru și de rotație a atomilor pentru moleculele care permit acest lucru (cazul legăturilor σ).

Astfel, considerând o moleculă de hidrogen (H_2) la temperaturi înalte (hidrogenul respectă acest model la temperaturi de aproximativ 5000-7000 K), din legea echipartiției energiei aplicată în acest caz va rezulta:

$$m \cdot \tilde{v}_x^2 = m \cdot \tilde{v}_y^2 = m \cdot \tilde{v}_z^2 = m \cdot \tilde{v}_{r\theta,m}^2 = m \cdot \tilde{v}_{r\theta,m}^2 = m \cdot \tilde{v}_{v,a}^2 = m \cdot \tilde{v}_{r,a}^2$$

unde \tilde{v}_x^2 , \tilde{v}_y^2 și \tilde{v}_z^2 reprezintă vitezele pătratice ale centrului de masă, $\tilde{v}_{r\theta,m}^2$ și $\tilde{v}_{r\theta,m}^2$ reprezintă vitezele pătratice în mișcarea de rotație a atomilor în jurul centrului de masă, $\tilde{v}_{v,a}^2$ și $\tilde{v}_{r,a}^2$ reprezintă vitezele pătratice în mișcarea de vibrație și rotație a atomilor în jurul poziției de echilibru față de centrul de masă (Figura 3.17). În acest caz avem șapte grade de libertate.

Figura 3.17. Vibrația moleculară



După cum se poate observa și din Figura 3.17, pentru determinarea numărului de grade de libertate în mișcarea de vibrație/rotație atomică, s-a ales un alt sistem de referință decât cel al centrului de masă. Se alege un sistem de referință fixat pe molecula 1 unde numărul de grade de libertate este egal cu numărul de posibilități de mișcare independente. Acest număr se poate obține alegând sistemul de referință pe moleculă astfel încât numărul de posibilități de mișcare identificate să fie minim. Pentru sistemul de referință al centrului de masă se identifică patru posibilități de mișcare (câte două pentru fiecare atom) în comparație cu sistemul de referință fixat pe unul din atomi unde se identifică doar două posibilități de mișcare.

În concluzie, formula generală pentru viteza pătratică medie a moleculelor unui gaz ideal este:

$$\tilde{v}^2 = \frac{i \cdot RT}{M} = \frac{i \cdot kT}{m}, \quad i = \text{"numărul de grade de libertate ale unei molecule"}$$

Se poate deduce și expresia numărului de grade de libertate pentru molecule poliatomice rigide la temperaturi joase, când se obține $i = 6$. Concluzionând pentru numărul gradelor de libertate i , avem:

- ÷ $i = 3$ pentru gaze formate din molecule monoatomice (He, Ne, H la temperaturi peste 7000 K);
- ÷ $i = 5$ pentru gaze formate din molecule diatomice la temperaturi joase cu legături σ (H_2 , $T < 5000$ K; HCl);
- ÷ $i = 7$ pentru gaze formate din molecule diatomice la temperaturi înalte cu legături σ (H_2 , 5000 K $< T < 7000$ K; HCl);
- ÷ $i = 6$ pentru gaze formate din molecule diatomice la temperaturi înalte cu legături π (O_2 , N_2) și molecule poliatomice (CH_4 , NH_3).

Temperaturile corespunzătoare fenomenelor de vibrație și rotație a atomilor în moleculă sunt proprii fiecărui gaz, pot fi puse în evidență experimental și se extrag din tabele.

Ex.8. Masa molară a CO_2 este $44.01 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cât este radicalul vitezei pătratice medii la 298K?

Rezolvare: CO_2 este o moleculă liniară, deci cu 5 grade de libertate; la 298K,

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{5RT}{M}} = 531 \text{ms}^{-1}.$$

§7. Legea lui Dalton

Considerând un amestec de gaze care nu reacționează între ele, proprietățile amestecului se manifestă prin ecuații similare cu cele ale unui singur gaz, deoarece fiecare gaz respectă legea generală. În secolul 19, John Dalton a formulat legea¹⁰: "Presiunea exercitată de un amestec de gaze ideale este suma presiunilor exercitate de gazele individuale dacă fiecare ar ocupa singur același volum."

Presiunea exercitată de un gaz j , dacă ar ocupa singur volumul vasului și s-ar comporta ideal se numește *presiune parțială* a gazului. Formula de calcul a legii lui Dalton pentru un amestec de gaze J cu j componenți este:

$$p = \sum_{j \in J} p_j, \quad p_j = n_j RT/V$$

Ex.9. Un vas cu volumul de 10l conține 1 mol N_2 și 3 moli H_2 la 298K. Care este presiunea totală a gazului și presiunea fiecărui component, dacă fiecare component se comportă ca un gaz ideal?

Rezolvare: $p = p_A + p_B = (n_A + n_B) \cdot RT/V$, $RT/V = 2.45 \text{ atm}\cdot\text{mol}^{-1}$, $p(\text{N}_2) = 2.45 \text{ atm}$; $p(\text{H}_2) = 7.35 \text{ atm}$; $p = 9.80 \text{ atm}$;

¹⁰ Smith W. R., Missen R. W., *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*, Krieger Publishing, Malabar, Fla, 1991.

Ex.10. Să se calculeze presiunea totală când 1 mol N_2 și 1 mol O_2 se adaugă în același vas cu azotul și hidrogenul din Ex.7 la 298K? **R:** [17.1 atm].

(presiuni parțiale) La amestecuri de substanțe la care componenții nu se influențează reciproc (prin reacții chimice) fiecare component contribuie cu o valoare proprie la mărimile fizice ale amestecului. Compoziția se exprimă cantitativ cel mai frecvent cu ajutorul fracțiilor molare. Utilizând legea Dalton și definiția fracției molare ($x_j = n_j/n$) se obțin expresiile presiunilor parțiale:

$$p_j = p \cdot x_j; p = \sum_{j \in J} p_j; p_j = n_j RT/V$$

Ex.11. Compoziția în procente de masă a aerului uscat la nivelul mării este aproximativ următoarea: 75.5% N_2 , 23.2% O_2 , 1.3% Ar. Care este presiunea parțială a fiecărui component, dacă presiunea totală este de 1atm?

Rezolvare: se consideră x g aer; expresiile pentru numerele de moli sunt:

$n(N_2) = x \cdot 75.5/M(N_2)$; $n(O_2) = x \cdot 23.2/M(O_2)$; $n(Ar) = x \cdot 1.3/M(Ar)$; Din sistemul periodic se extrag valorile maselor molare: $M(N_2) = 2 \cdot 14.01 = 28.02$; $M(O_2) = 2 \cdot 16.00 = 32.00$; $M(Ar) = 39.95$, deci $n(N_2) = x \cdot 2.7$ moli; $n(O_2) = x \cdot 0.725$ moli; $n(Ar) = x \cdot 0.0325$ moli; numărul total de moli este $n = \sum_{1 \leq j \leq 3} n_j = n(N_2) + n(O_2) + n(Ar) = x \cdot 3.4575$ moli; aplicând formulele pentru fracțiile molare obținem: $x(N_2) = n(N_2)/n = 0.780$; $x(O_2) = n(O_2)/n = 0.210$; $x(Ar) = n(Ar)/n = 0.0096$:

mărimă \ gaz	N_2	O_2	Ar
fracție molară:	0.780	0.210	0.0096
presiune parțială (atm):	0.780	0.210	0.0096

De notat că presiunile parțiale se definesc prin formula de mai sus, indiferent dacă sunt gaze reale sau gaze ideale; $p_j = x_j \cdot p$ pentru orice gaz.

Ex.12. Dacă se ține seama și de bioxidul de carbon, procentele de masă ale aerului uscat sunt: 75.52% N_2 , 23.15% O_2 , 1.28% Ar și 0.046% CO_2 . Care sunt presiunile parțiale, dacă presiunea totală este 0.9atm? **R:** 0.7atm(N_2); 0.19atm(O_2); 0.0084atm(Ar); 0.0003atm (CO_2).

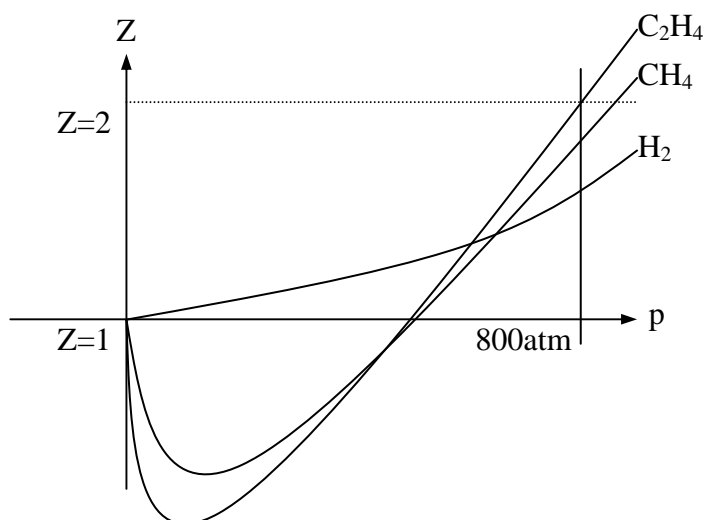
§8. Gazele reale

Abateri de la modelul gazului ideal se observă îndeosebi la presiuni mari și temperaturi scăzute. Se consideră raportul:

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

Reprezentând grafic $Z = Z(p)$ la $T = \text{const.}$ pentru diferite gaze, obținem Figura 3.18.

Figura 3.18. Diagrama de compresibilitate $Z = Z(p)$



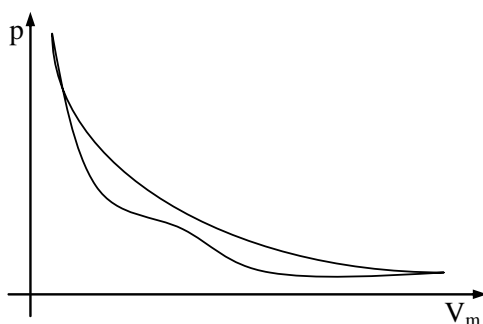
Se poate observa din grafic că La presiuni mari avem $Z > 1$, la presiuni foarte scăzute $Z \approx 1$, iar la presiuni intermediare $Z < 1$. La același p , pentru $Z > 1$, $V_{\text{real}} > V_{\text{ideal}}$, efect datorat respingerii intermoleculare. În mod analog se tratează celelalte cazuri.

După cum este ușor de observat din expresia de definiție a lui Z , acesta măsoară abaterea gazului real de la modelul gazului ideal.

(**Coeficienți viriali**) Forma dependențelor $p = p(V_m)$ din Figura 3.18 (și așa cum este evidențiată și în Figura 3.19 abaterea de la legea Boyle-Mariotte - lege-consecință a modelului cinetic al gazului ideal) care respectă dependența $p = p(V_m)$ din legea gazelor ideale doar la presiuni mici sugerează abateri de la legea gazului ideal care se exprimă prin ecuații de forma:

$$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots) \text{ sau } pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

Figura 3.19. Reprezentarea în coordonate (p, V) a abaterii gazului real de la legea Boyle-Mariotte



Cele două expresii sunt variante ale *ecuației viriale* [¹¹] (din latinul forță) de stare. 1, B, C, respectiv 1, B', C' sunt *coeficienții ecuației viriale de stare*. De obicei $C/V_m^2 \ll B/V_m$. Valoarea pentru coeficientul B este obținută experimental și depinde de temperatură (vezi

¹¹ Utgikar Vivek, *Interpretation of Second Virial Coefficient*, J. Chem. Educ., 2000, 77, p. 1409.

Tabelul 3.4).

Tabelul 3.4. Valori ale coeficientului virial B

T\gaz	Ar	CO ₂	N ₂	Xe
273K	-21.2	-149.7	-10.5	-153.7
600K	11.9	-12.4	-21.7	-19.6

Chiar dacă la limită, când $p \rightarrow 0$, ecuația gazului real se poate aproxima prin ecuația gazului ideal, nu toate proprietățile la limită coincid. Astfel,

$$Z_{\text{ideal}} = pV_m/RT = 1 \text{ cu } \frac{\partial Z_{\text{ideal}}}{\partial p} = 0; Z_{\text{real}} = pV_m/RT = 1+B'p+C'p^2; \frac{\partial Z_{\text{real}}}{\partial p} = B' + 2pC' + \dots$$

și:

$$\left(\frac{\partial Z_{\text{ideal}}}{\partial p} \right)_{p \rightarrow 0} = 0, \left(\frac{\partial Z_{\text{real}}}{\partial p} \right)_{p \rightarrow 0} = B'; \text{ Analog } \left(\frac{\partial Z_{\text{real}}}{\partial V_m} \right)_{V_m \rightarrow \infty} = B$$

Deoarece B și B' depind de temperatură, poate exista o temperatură pentru care $B = 0$. Temperatura la care $B = 0$ se numește temperatură Boyle. La temperatura Boyle proprietățile gazului real coincid cu cele ale unui gaz ideal (vezi Tabelul 3.5).

Tabelul 3.5. Temperatura Boyle pentru câteva gaze

Gaz	Ar	CO ₂	He	O ₂	aer
Temperatura Boyle (K)	411.5	714.8	22.6	405.9	346.8

La temperatura Boyle, $B = 0$ și ecuația virială devine:

$$pV_m = RT(1+C'p^2+\dots) \text{ sau } pV_m = RT(1+C/V_m^2+\dots)$$

ceea ce arată că dependența $pV_m \approx RT$ este respectată mai bine.

Există o temperatură de la care izoterma pV_m nu mai respectă legea Boyle. Această temperatură se numește temperatură critică. Explicația faptului constă că o parte din gaz se transformă în lichid. Punctul de pe diagrama $p = f(V_m)$ în care apare această anomalie se numește punct critic al gazului și se caracterizează prin presiune critică p_c și volum molar critic V_c .

Tabelul 3.6. Valorile constantelor critice caracteristice pentru câteva gaze

gaz	p_c (atm)	V_c (cm ³ mol ⁻¹)	T_c	Z_c
Ar	48.00	75.3	150.7	0.292
CO ₂	72.90	94.0	304.2	0.274
He	2.26	57.8	5.2	0.305
O ₂	50.14	78.0	154.8	0.308

Valorile critice sunt foarte utile în practică. O primă observație este că faza lichidă a unei substanțe nu se formează deasupra temperaturii critice T_c . De aici rezultă și imposibilitatea de lichefiere prin simplă comprimare. O a doua observație este că deasupra temperaturii critice substanța este gaz. Faza situată la $T > T_c$ poate fi mult mai densă decât cea

care se aproximează de legea gazului ideal. Din acest motiv, faza pentru care $T > T_c$ se numește fluid supercritic.

(Ecuția de stare a lui van der Waals) Prin aproximarea volumului molecular neglijabil în modelul gazului ideal se produce o eroare de aproximare. Ținând seama de volumul tuturor moleculelor, mobilitatea moleculelor este restrânsă și moleculele sunt limitate la un volum mai mic, $V-nb$. Se corectează legea gazelor ideale prin (corecția de volum):

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

Prin neglijarea forțelor de natură potențială dintre molecule, proporționale cantitativ cu concentrația molară n/V se produce o eroare de aproximare. Corecția se face asupra presiunii, aceasta reducându-se proporțional cu pătratul concentrației $a(n/V)^2$. Se corectează astfel legea gazului ideal (corecția de presiune):

$$p = \frac{nRT}{V} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

Prin combinarea celor două corecții rezultă ecuația de stare a lui van der Waals:

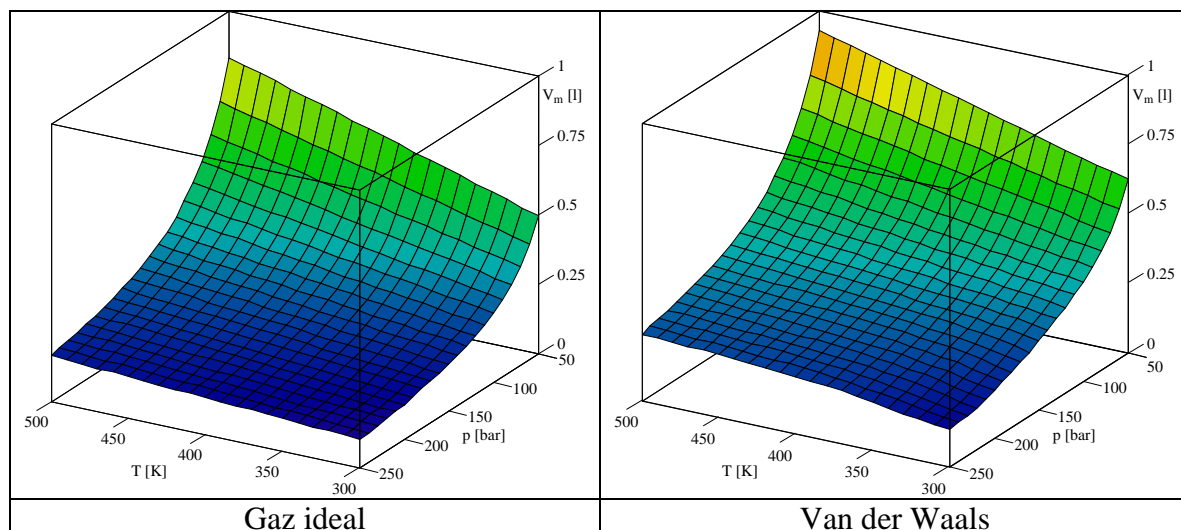
$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \text{ sau } RT = \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b)$$

Valorile a și b se determină experimental (Tabelul 3.7) măsurând volumul în funcție de presiune, a crește odată cu dimensiunea moleculei iar b crește, dar într-o măsură mai mică; b se numește covolum (vezi Figura 3.20).

Tabelul 3.7. Valori caracteristice a și b independente de temperatură

Gaz	He	Ar	H ₂	N ₂	CO ₂
a (atm·l ² ·mol ⁻²)	0.034	1.345	0.244	1.390	3.590
b (10 ⁻² ·l·mol ⁻¹)	2.372	3.220	2.663	3.914	4.270

Figura 3.20. Volumul molar al Heliului la diferite presiuni și temperaturi



4. Principiul I al termodinamicii și consecințele sale

Termodinamica. Concepte

Termodinamica chimică are ca obiect studiul fenomenelor fizico-chimice însoțite de transformările de energie în care direct sau indirect intervine căldura.

Termodinamica clasică stabilește relații cantitative între variabile macroscopice (volum, presiune, temperatură, concentrație) ce definesc un sistem fizico-chimic de proporții mari, comparativ cu dimensiunile corpusculilor constituenți (atomi, molecule, etc.)

Universul este alcătuit din două părți, sistem și mediu înconjurător: *sistem* – parte din univers care ne interesează în mod special (ex: vas de reacție, motor, celulă electrochimică, celulă biologică); *mediu înconjurător* – locul în care ne facem observațiile.

Cele două părți sunt separate de o suprafață iar pentru a specifica sistemul și mediul său înconjurător trebuie să specificăm suprafața de separare dintre ele.

Tipul de sistem este determinat de caracteristicile suprafeței de separare:

sistem deschis / închis – materia poate fi / nu poate fi transferată prin suprafața de separare;

- sistemele închise și deschise pot schimba energie cu mediul înconjurător;

sistem izolat – sistem închis care nu este în contact mecanic și termic cu mediul înconjurător;

proces – transformare de stare (dilatare, răcire) sau transformare în starea fizică (topire, solidificare) sau transformare chimică complexă (se formează noi substanțe).

Un lucru este efectuat de sistem dacă în urma unui proces rezultă o energie cu care poate fi ridicată o greutate în mediu.

Un lucru se efectuează asupra sistemului dacă mediul transferă o energie cu care s-ar fi ridicat o greutate în mediu. Când este efectuat un lucru asupra unui sistem izolat, capacitatea sa de a efectua lucru crește, energia sa crește. Când un sistem izolat efectuează un lucru, capacitatea sa de a efectua lucru scade, energia sa scade.

Energia unui sistem poate varia și ca urmare a unui transfer de căldură:

suprafețele de separare adiabatice - nu permit transferul de căldură;

proces exoterm – proces în care se degajă energie sub formă de căldură;

proces endoterm – proces care absoarbe energie sub formă de căldură;

proces adiabatic – proces care se desfășoară într-un sistem izolat adiabatic;

Este ușor de observat că un proces endoterm adiabatic se face cu scăderea temperaturii sistemului și un proces exoterm se face cu creșterea temperaturii sistemului.

Am văzut că mișcarea haotică a moleculelor, respectiv viteza medie a acestora poate fi caracterizată cu ajutorul temperaturii:

$$\langle v \rangle^2 = \frac{8iRT}{3\pi M}, \quad \langle v^2 \rangle = \frac{iRT}{M}, \text{ pentru un gaz ideal} \quad (4.1)$$

Mișcarea haotică a moleculelor se numește *mișcare termică*.

Din punct de vedere molecular, *lucrul este transferul de energie datorită mișcării ordonate*.

Distincția între căldură și lucru se realizează în mediu. De exemplu lucrul efectuat de un curent electric asupra unui radiator poate ajunge ca mișcare termică în mediu.

Din punct de vedere molecular, cele două noțiuni pot fi definite astfel:

Lucrul este transferul de energie ce folosește mișcarea ordonată a atomilor din mediu;

Căldura este transferul de energie ce folosește mișcarea termică a atomilor din mediu.

Principiul I al termodinamicii

Energia internă U este energia totală a unui sistem. Ea este o funcție de stare:

$$\Delta U = U_f - U_i = \text{variația energiei interne} \quad (4.2)$$

U este o funcție de proprietățile care determină starea sistemului la un moment dat și independentă de calea prin care s-a ajuns la starea respectivă:

$$U = U(n, p, \dots) \quad (4.3)$$

Căldura și lucrul sunt căi echivalente pentru variația energiei interne a unui sistem.

Dacă un sistem este izolat de mediul înconjurător atunci nu are loc nici o variație de energie internă, sau, nu există nici o mașină care efectuează lucru mecanic fără consum energetic (*perpetuum mobile de speța I*):

Principiul I: energia internă a unui sistem izolat este constantă.

O consecință derivată din acest principiu experimental și raționamentul logic anterior este:

Altă formulare a principiului I: lucrul necesar pentru a trece un sistem adiabetic dintr-o anumită stare în alta este același, indiferent de modul de efectuare a lucrului.

Formularea principiului I nu menționează căldura, însă o implică și permite o definiție a căldurii pe baza lucrului.

Fie două stări ale unui sistem, U_1 și U_2 și fie două transformări, una adiabetică și una oarecare.

Pentru transformarea adiabetică avem (conservarea energiei pentru sistem):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = w_{ad} \quad (4.4)$$

iar pentru transformarea oarecare avem (conservarea energiei pentru sistem):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = w + q \quad (4.5)$$

unde q este cantitatea de energie neexplicată prin lucru sau energie internă.

Diferența $w_{ad}-w$ este pusă pe seama căldurii absorbite de sistem (conservarea energiei pentru mediu):

$$q = w_{ad} - w \quad (4.6)$$

de unde:

$$q = \Delta U - w \quad (4.7)$$

Concluzionând, variația de energie internă ΔU depinde de energia transferată unui sistem sub formă de căldură q și lucrul efectuat asupra unui sistem w prin:

$$\Delta U = q + w \quad (4.8)$$

Dacă se consideră variații infinitezimale, avem:

$$dU = dq + dw \quad (4.9)$$

Transformarea pe care o suferă sistemul este *cvasistatică* dacă mișcarea sa este atât de lentă comparativ cu procesele care disipează energie și materie în mediu încât peste tot în sistem presiunea și temperatura sunt independente de spațiu (pot fi însă dependente de timp).

Același fapt îl exprimă și afirmația că mediul este în echilibru intern.

Dilatarea

Fie un sistem ca în Figura 4.1, în care avem un cilindru cu piston mobil, fără frecare, de arie A rigid și fără masă. Ne propunem să calculăm lucrul.

Dacă presiunea exterioară este p_{ext} , forța F care apasă asupra pistonului este egală în modul și de semn contrar cu forța $-F$ care acționează din partea pistonului asupra sistemului și egală cu:

$$F = p_{ext} \cdot A \quad (4.10)$$

Lucrul efectuat asupra sistemului este (prin definiția sa):

$$dw = - F \cdot dz \quad (4.11)$$

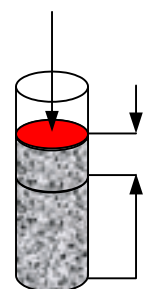


Figura 4.1:
Lucrul mecanic al presiunii exterioare

Tabelul 4.1: Tipurile de lucru care se pot efectua asupra unui sistem

tip de lucru	dw	observații
dilatate	$-p_{ex} \cdot dV$	p_{ex} presiunea exterioară, Pa dV variația de volum, m^3
dilatate la suprafață	$\gamma \cdot d\sigma$	γ tensiunea superficială $d\sigma$ variația suprafeței
alungire	$f \cdot dl$	f tensiunea dl variația de lungime
electric	$\Phi \cdot dq$	Φ potențialul electric dq variația sarcinii
magnetic, optic	...	

În general, lucrul efectuat asupra unui sistem se caracterizează prin aceeași ecuație, chiar dacă deplasarea nu are loc pe o singură coordonată z , caz în care F este forță generalizată și z coordonată generalizată și atunci dw este produsul scalar a 2 vectori (care este un scalar):

$$dw = -\vec{F} \cdot d\vec{z} \quad (4.12)$$

Dilatarea liberă

Dilatarea liberă se face atunci când nu există nici o forță care acționează din exterior, $F = 0$, $p_{\text{ex}} = 0$ și $dw = 0$, deci:

$$w = 0 \quad (4.13)$$

Dilatarea împotriva presiunii constante

În acest caz sistemul trece quasistatic prin fiecare deplasare infinitesimală succesivă dV și lucrul este $dw = -p_{\text{ex}} \cdot dV$ așa încât lucrul total este suma acestor contribuții:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} \cdot dV = -p_{\text{ex}} \cdot \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ex}} \cdot (V_f - V_i) = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V \quad (4.14)$$

Dilatarea reversibilă

Transformarea reversibilă = o transformare care poate fi urmată în sens invers; fenomenul este însoțit de variația infinitesimală a unei variabile.¹⁹

Echilibrul sistemului cu mediul = o variație infinitesimală a condițiilor în direcție opusă duce la schimbări în sens opus ale stării sale.

Luând ca parametru variațional infinitesimal presiunea, rezultă că în fiecare stare $p = p_{\text{ex}}$. Astfel lucrul de expansiune în dilatarea reversibilă este $dw_{\text{e,rev}} = -p_{\text{ex}} \cdot dV = -p \cdot dV$ și:

$$w_{\text{e,rev}} = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} \cdot dV = - \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV \quad (4.15)$$

Dilatarea reversibilă izotermă

Considerând un gaz ideal pentru care este adevărată ecuația de stare $pV = nRT$, ecuația (4.15) devine:

$$w_{\text{e,rev,T}} = - \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} \cdot dV = -nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (4.16)$$

Semnificația acestui lucru este aria subgraficului funcției de dependență $p = p(V)$ din transformarea izotermă. Așa cum se poate observa și în Figura 4.2, ea rezultă din semnificația integralei Riemann pe intervalul considerat.

Ex.4.1. Calculul lucrului de obținere a gazelor. Să se calculeze lucrul efectuat prin reacția a 50g fier cu acid clorhidric:
(a) într-un vas de volum fixat; (b) într-un vas deschis la 25°C;

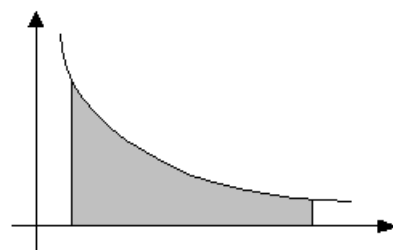
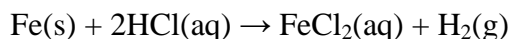


Figura 4.2 : Coordonate (p, \dot{V}) și reprezentarea lucrului mecanic

Rezolvare: se produce gaz (hidrogen);

(a) volumul nu variază și $w = 0$; (b) gazul acționează asupra presiunii atmosferice, deci $w = -p_{\text{ex}}\Delta V$; se poate neglija variația de volum în faza solidă și lichidă, deci $\Delta V = nRT/p_{\text{ex}}$ unde n numărul de moli de hidrogen deci: $w = -p_{\text{ex}} \cdot nRT/p_{\text{ex}} = -nRT$;

Reacția chimică este:



de unde rezultă:

1 mol H_2 ... 1 mol Fe $\Rightarrow n =$ numărul de moli de Fe care reacționează;

$M(\text{Fe}) = 55.85\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \Rightarrow$

$$w = -\frac{50\text{g}}{55.85\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \cdot 8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 298.15\text{K} = -2.2\text{kJ}$$

adică sistemul efectuează un lucru de 2.2 kJ împotriva presiunii atmosferice.

Observație: Pentru acest sistem presiunea externă nu afectează rezultatul final; cu cât presiunea externă este mai scăzută, cu atât volumul ocupat de gaz este mai mare și efectele se compensează.

Ex.4.2. Să se calculeze lucrul de dilatare efectuat prin electroliza a 50g de apă la presiune constantă la 25°C. R: [-3,118kJ].

Căldura și entalpia

Dacă descompunem dw în $dw = dw_e + dw_{\text{exp}}$ unde dw_{exp} lucrul mecanic de expansiune și dw_e un lucru mecanic suplimentar necauzat de expansiune, atunci:

$$dU = dq + dw_e + dw_{\text{exp}} \quad (4.17)$$

Astfel, pentru sistemele ce evoluează la volum constant $dw_{\text{exp}} = 0$; pentru sistemele care nu efectuează nici un fel de lucru (electric, optic, etc) și $dw_e = 0$; în aceste condiții:

$$dU = dq \text{ (la volum constant, fără lucru suplimentar)} \quad (4.18)$$

Pentru o transformare finită: $\Delta U = q$, deci prin măsurarea energiei primite de la un sistem la volum constant sub formă de căldură ($q > 0$) sau obținută de el sub formă de căldură ($q < 0$) în timpul unei transformări de stare, se măsoară de fapt variația energiei sale interne ΔU .

Cel mai folosit dispozitiv pentru măsurarea ΔU este calorimetrul adiabetic. Se poate astfel urmări căldura degajată într-o reacție chimică²⁰ (vezi studiul experimental al căldurii de formare a MgO). Variația de temperatură a calorimetrului ΔT este proporțională cu căldura degajată sau absorbită de reacție, prin relația:

$$q = C \cdot \Delta T \quad (4.19)$$

unde: $C =$ constanta calorimetrului.

Constanta calorimetrului C se poate determina încălzind calorimetrul cu o rezistență un interval de timp t , când:

$$q = V \cdot I \cdot t \quad (4.20)$$

unde: V = potențial electric,

I = intensitate curentului.

Din (4.19) și (4.20), rezultă:

$$C = q/\Delta T = V \cdot I \cdot t / \Delta T \quad (4.21)$$

Capacitatea calorimetrului reprezintă căldura necesară pentru a încălzi întregul corp cu 1° , fiind o valoare medie ce rezultă din considerente experimentale.

La variații infinitezimale, $C = dq/dT$, iar $\langle C \rangle_{SI} = J/K$; C este o mărime extensivă. Împărțind cu masa, obținem o mărime intensivă, numită capacitate calorică specifică:

$$C_s = C/m, \langle C_s \rangle_{SI} = J/K \cdot kg \quad (4.22)$$

Capacitatea calorică

Pornind de la:

$$dU = dq + qw \quad (4.23)$$

și ținând seama că $dq = C(T)dT = C(T)dT$, $dw = -F \cdot dz = -p \cdot S \cdot dz = -p \cdot dV \Rightarrow$

$$dU = C \cdot dT - \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow U - U_0 = \int_{T_i}^{T_f} C(T)dT - nR \cdot \int_{V_i}^{V_f} \frac{T}{V} dV \quad (4.24)$$

În cazul cel mai simplu C este independentă de temperatură, însă în general C variază cu temperatura. Deoarece într-o transformare oarecare temperatura variază odată cu variația volumului avem $T = T(V)$ și integrala nu poate fi calculată decât dacă se cunoaște dependența $T = T(V)$. O altă variantă este măsurarea tuturor variațiilor finite în cât mai multe puncte (N), și însumarea tuturor acestor variații. Toate variațiile posibile pentru T și V generează o suprafață $U = U(T, V)$ (Figura 4.3).

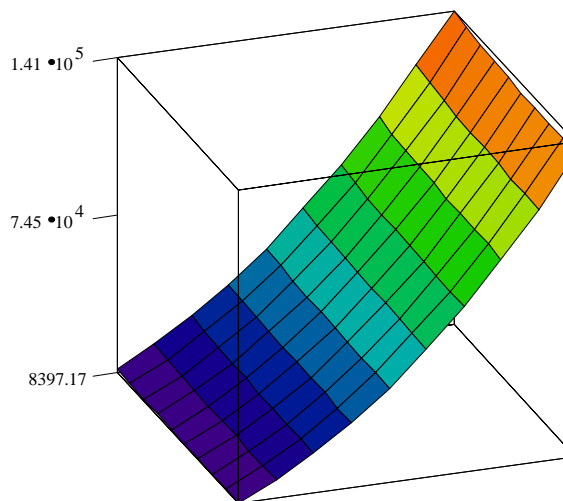


Figura 4.3: Suprafața de energie internă în conformitate cu principiul I, $C(T) = 6.5 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$, $nR = 8.314$, $U_0 = 10^4$, $T \in [100, 325]$, $V \in [0.1, 1]$

$$U = U_0 + \sum_{i=0}^{N-1} C(T_i) \cdot (T_{i+1} - T_i) - nR \cdot \sum_{i=0}^{N-1} \frac{T_{i+1}}{V_{i+1}} (V_{i+1} - V_i) \quad (4.25)$$

Intersectând această suprafață cu plane paralele cu axa temperaturii, obținem curbele de dependență $U = U(T)$ la volum constant (Figura 4.4).

Se introduce *capacitatea calorică la volum constant* ca fiind:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=\text{const}} \quad (4.26)$$

Aceasta reprezintă panta curbei obținută prin secțiunea suprafeței cu planul $V = \text{const}$.

Se definește *capacitatea calorică molară la volum constant*,

$$C_{V,m} = C_V/n \quad (4.27)$$

și *capacitatea calorică specifică la volum constant*,

$$C_{V,s} = C_V/m \quad (4.28)$$

Avem deci:

$$dU = C_V(T) \cdot dT, \text{ la } V = \text{const}. \quad (4.29)$$

Dacă capacitatea calorică este independentă de temperatură pe intervalul studiat,

$$\Delta U = C_V \cdot \Delta T \quad (4.30)$$

și deci:

$$q_v = \Delta U = C_V \cdot \Delta T \quad (4.31)$$

unde q_v este căldura absorbită la volum constant.

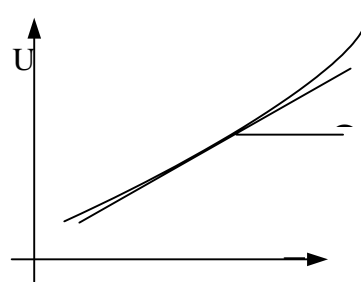


Figura 4.4: Semnificația lui C_V în diagrama $U = U(T)$, $V = \text{const}$.

Entalpia

De obicei perechea de variabile de stare independente: temperatura și presiunea reprezintă condițiile firești de desfășurare ale reacțiilor chimice și proceselor fizico-chimice. Multe procese au loc în condiții de presiune atmosferică și temperatură ambiantă.

Astfel, adaptând principiul I al termodinamicii la condițiile menționate mai sus, a luat naștere o nouă *funcție de stare numită entalpie*, care se notează cu H și care însumează energia internă cu lucrul mecanic necesar pentru ocuparea de către sistem a volumului său propriu V la presiunea de lucru p (Figura 4.5).

$$H = U + pV \quad (4.32)$$

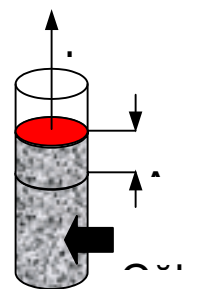


Figura 4.5: Transformarea căldurii în lucru

O variație de entalpie²¹ este egală cu căldura absorbită la temperatură constantă de către sistem atâta timp cât sistemul nu efectuează și lucru suplimentar:

$$dH = dq = dU \text{ (la presiune constantă, fără lucru suplimentar)} \quad (4.33)$$

Pentru o transformare finită:

$$\Delta H = q_{v,p} \quad (4.34)$$

Ex.4.3. Relația între ΔH și ΔU . Variația energiei interne la transformarea a 1 mol CaCO_3 din forma *calcit* în forma *aragonit* este de 0.21kJ. Să se calculeze diferența dintre variația de entalpie și de energie internă la presiunea de 1 bar, dacă densitățile solidelor sunt 2.71 și 2.93g·cm⁻³. Se dau: $M_{\text{Ca}} = 40$; $M_{\text{C}} = 12$; $M_{\text{O}} = 16$.

Metoda: se utilizează relația de calcul între entalpie și energia internă (4.32). Diferența între cele două mărimi poate fi exprimată prin presiune și diferența între volumele lor molare, care se calculează din masele molare și densități $V_m = \rho \cdot M$

Rezolvare: variația de entalpie este:

$$\Delta H = H(\text{aragonit}) - H(\text{calcit}) = (U(a) + pV(a)) - (U(c) + pV(c)) = \Delta U + p(V(a) - V(c)) = \Delta U + p\Delta V.$$

Deci,

$$\Delta H = \Delta U + pM\Delta\rho \Rightarrow \Delta H - \Delta U = pM\Delta\rho = -0.3 \text{ J}; \Delta U = 210 \text{ J} \Rightarrow \Delta H = 209.7 \text{ J}.$$

Observație: După cum se vede, diferența $\Delta H - \Delta U$ este neglijabilă în raport cu ΔU , sub 0.1%, ceea ce este în general adevărat pentru fazele condensate, cu excepția presiunilor mari, când termenul pV nu mai e neglijabil.

Ex.4.4. Să se calculeze diferența dintre ΔH și ΔU la transformarea a 1 mol de staniu cenușiu (cu densitatea 5.75gcm⁻³) în staniu alb (cu densitatea 7.31gcm⁻³) la presiunea de 10 bar. La 298K, $\Delta H = 2.1 \text{ kJ}$. R: [$\Delta H - \Delta U = -4.4\text{kJ}$].

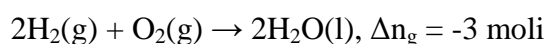
Pentru gazele ideale, se poate scrie:

$$H = U + pV = U + nRT \quad (4.35)$$

astfel încât într-o reacție chimică care implică gaze,

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g \quad (4.36)$$

În reacția:



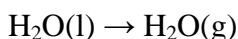
așa încât la 298K, $\Delta H - \Delta U = -7.5\text{kJ}$.

Ex.4.5. Calcularea variației de entalpie. Se încălzește apa la fierbere, la presiunea de 1 atm. La trecerea unui curent electric de 0.5A, de la o sursă de 12V, timp de 300s printr-o rezistență în contact termic cu apa, s-au evaporat 0.798g apă. Să se calculeze variația de energie internă molară și entalpie molară la punctul de fierbere (375.15K).

Metoda: Întrucât vaporizarea are loc la presiune constantă variația de entalpie este egală cu căldura primită de la rezistență. Se presupune apoi că vaporii se comportă ca un gaz ideal.

Rezolvare: $\Delta H = q_{v,p} = VIt = 0.5 \cdot 12 \cdot 300 = 1.8 \text{ kJ} \Rightarrow \Delta H_m = \Delta H \cdot m/M = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$;

În procesul:



variația numărului de moli de gaz este $\Delta n_g = +1 \text{ mol} \Rightarrow \Delta U_m = \Delta H_m - RT = 38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Semnul „+” ne indică o creștere de energie internă sau de entalpie. Variația ΔU este mai mică decât ΔH , parte din energia internă a fost cedată mediului ca lucru de dilatare la formarea vaporilor.

Variația entalpiei cu temperatura

Reamintindu-ne relația (4.32), rezultă că entalpia unei substanțe crește la creșterea temperaturii (Figura 4.6).

Se definește *capacitatea calorică la presiune constantă* C_p prin:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=\text{const}} \quad (4.37)$$

În mod analog cu celelalte mărimi molare se definește *capacitatea calorică molară la presiune constantă* $C_{p,m}$:

$$C_{p,m} = C_p / n \quad (4.38)$$

Pentru variații infinitezimale de temperatură, (4.37) devine $dH = C_p dT$, iar pentru intervale de temperatură ΔT pe care C_p este constant, avem:

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (4.39)$$

Pentru variații mai mari de temperatură, dependența C_p și $C_{p,m}$ de temperatură se aproximează printr-o ecuație de forma:

$$C_{p,m} = a + bT + c/T^2 \quad (4.40)$$

Reprezentând grafic pentru 1 mol de CO_2 capacitatea calorică molară la presiune constantă și entalpia în funcție de temperatură, pe baza ecuațiilor (4.37-4.40) obținem datele prezentate în Figura 4.7).

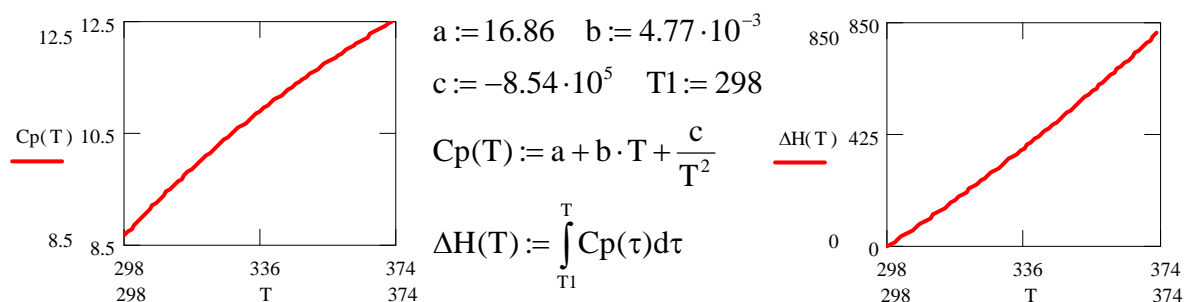


Figura 4.7: Dependența de temperatură a C_p și ΔH în intervalul [298K,373K] pentru 1 mol CO_2

Tabelul 4.2: Valorile lui a, b și c din (4.40) la câteva substanțe:

	a	b	c		a	b	c
C (s, grafit)	16.86	$4.77 \cdot 10^{-3}$	$-8.54 \cdot 10^{-5}$	H ₂ O (l)	75.29	0	0
CO ₂ (g)	44.22	$8.79 \cdot 10^{-3}$	$-8.62 \cdot 10^{-5}$	N ₂ (g)	28.58	$3.77 \cdot 10^{-3}$	$-0.5 \cdot 10^{-5}$

Ex.4.6. Care este variația de entalpie molară a N₂ la încălzirea de la 25°C la 100°C? Se vor folosi datele din tabelul 4.2. R: [2.20kJmol⁻¹].

Ex.4.7. La temperaturi foarte scăzute, capacitatea calorică a unui solid este proporțională cu T³ deci se poate scrie C_v = aT³. Care este variația de entalpie a unei astfel de substanțe când este încălzită de la 0 la o temperatură T?

Rezolvare:

$$\Delta H(T) = \int_0^T H(t)dt = \int_0^T (U(t) + pV)dt = \int_0^T C_v(t)dt + \int_0^T 0 \cdot Vdt = \int_0^T aT^3 dt = a \frac{T^4}{4}$$

Relația între capacitățile calorice ale gazului ideal; ecuația Robert-Mayer

Sistemele care sunt încălzite la presiune constantă, în majoritatea cazurilor, efectuează lucru mecanic asupra mediului așa încât o parte din energia primită sub formă de căldură se întoarce în mediu. Se poate spune deci că în majoritatea cazurilor *capacitatea calorică la presiune constantă a unui sistem este mai mare decât capacitatea sa calorică la volum constant.*

Exprimând pentru un gaz ideal variația de energie internă U și de entalpie H între două stări 1 și 2 considerând două posibilități de transformare, una la presiune constantă și una la volum constant:

$$\text{(def.H,4.32) } dH - dU = d(pV);$$

$$\text{(p=const.,4.37) } dH = C_p dT; \Delta H = C_p \Delta T; \Delta H - \Delta U = \Delta(pV) = p\Delta V = nR\Delta T;$$

$$\text{(V=const.,4.26) } dU = C_v dT; \Delta U = C_v \Delta T; \Delta H - \Delta U = \Delta(pV) = V\Delta p = nR\Delta T;$$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = C_p \Delta T - C_v \Delta T = nR\Delta T \Rightarrow$$

$$C_p - C_v = nR \Leftrightarrow C_{p,m} - C_{v,m} = R, \text{ pentru un gaz ideal} \quad (4.41)$$

Constanta universală a gazelor perfecte R reprezintă surplusul de căldură necesar pentru dilatarea unui mol de gaz perfect la încălzirea izobară cu 1⁰C față de încălzirea izocoră tot cu 1⁰C ultima având loc fără dilatare.

Termochimia

Studiul căldurii produse sau necesare în reacțiile chimice se numește *termochimie*. Termochimia este o ramură a termodinamicii. Un vas de reacție împreună cu conținutul său formează un sistem. Reacțiile chimice produc variația energiei între sistem și mediu.

Se poate folosi calorimetria pentru a măsura căldura produsă sau absorbită de o reacție chimică. Dacă reacția chimică are loc la volum constant atunci căldura măsurată de calorimetru corespunde variației energiei interne. Dacă reacția chimică are loc la presiune constantă atunci căldura măsurată de calorimetru corespunde variației entalpiei. Invers, dacă se cunoaște ΔH sau ΔU pentru o reacție, se poate prevedea căldura de reacție care s-ar putea produce.

Degajarea de căldură reprezintă o scădere a entalpiei unui sistem. Astfel, procesul exoterm este procesul pentru care $\Delta H < 0$ și invers, procesul endoterm este procesul pentru care $\Delta H > 0$.

Se definește *variația de entalpie standard* ΔH^0 ca fiind variația de entalpie înregistrată la presiunea standard de 1 bar. Starea standard a unei substanțe la o anumită temperatură este forma sa pură la presiunea de 1 bar.

Entalpii ale transformărilor fizice

Variația de entalpie standard care însoțește transformarea unei stări fizice se numește *entalpie standard de transformare* și se notează în general prin $\Delta_{tr}H$.

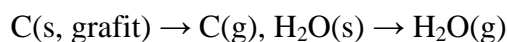
Două astfel de exemple sunt entalpia standard de vaporizare $\Delta_{vap}H^0$ și entalpia standard de topire $\Delta_{top}H^0$.

Tabelul 4.3: Valori pentru $\Delta_{vap}H^0$ și $\Delta_{top}H^0$ la temperatura de tranziție:

	T_{top}	$\Delta_{top}H^0$	T_{vap}	$\Delta_{vap}H^0$
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
C ₆ H ₆	278.61	10.59	353.2	30.8
H ₂ O	273.15	6.008	373.15	40.656 44.016 la 298K
He	3.5	0.021	4.22	0.084

Se observă că precizarea temperaturii este recomandată pentru cazurile în care transformarea nu are loc la temperatura de tranziție.

Un alt exemplu este *entalpia standard de sublimare* $\Delta_{sub}H^0$ care este entalpia standard pentru trecerea directă a unui solid în stare de vapori, ca de exemplu:



Întrucât entalpia este o funcție de stare, o variație de entalpie este independentă de drumul urmat între cele două stări, așa încât:

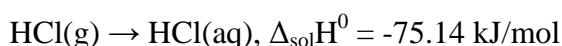
$$\Delta_{sub}H = \Delta_{top}H + \Delta_{vap}H \quad (4.42)$$

O altă consecință este:

$$\Delta_{tr(A \rightarrow B)}H = -\Delta_{tr(B \rightarrow A)}H \quad (4.43)$$

Entalpia de dizolvare (solvatare) $\Delta_{sol}H$ este variația de entalpie la dizolvarea într-o anumită cantitate de solvent. Entalpia limită standard de dizolvare $\Delta_{sol}H^0$ este variația de entalpie

la dizolvarea într-o cantitate infinită de solvent, astfel încât interacțiunile dintre ionii sau moleculele dizolvate sunt practic neglijabile. Pentru HCl, la 298K,



Tabelul 4.4: Entalpii limită de dizolvare $\Delta_{\text{sol}}H^0$ la 298K

Solvat	NaF(s)	KF(s)	NH ₄ NO ₃ (s)	NaCl(s)	KCl(s)	(NH ₄) ₂ SO ₄ (s)
$\Delta_{\text{sol}}H^0$ [kJmol ⁻¹]	1.90	-17.74	25.9	3.89	17.22	-95.28

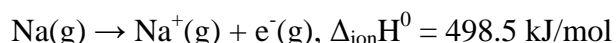
Este acum necesară o clasificare a tipurilor de entalpii. Ea este redată în Tabelul 4.5:

Tabelul 4.5: Clasificarea diferitelor tipuri de entalpii de transformare în termochimie

Tranziție	Proces	Simbol
Tranziție (general)	Faza $\alpha \rightarrow$ faza β	$\Delta_{\text{tr}}H$
Topire	solid \rightarrow lichid	$\Delta_{\text{top}}H$
Vaporizare ²²	lichid \rightarrow gaz	$\Delta_{\text{vap}}H$
Sublimare	solid \rightarrow gaz	$\Delta_{\text{sub}}H$
Amestecare Fluide	pur, ... \rightarrow amestec	$\Delta_{\text{am}}H$
Dizolvare ²³	solut, solvent \rightarrow soluție	$\Delta_{\text{sol}}H$
Hidratare	$X^{\pm}(s,g) \rightarrow X(aq)$	$\Delta_{\text{hid}}H$
Atomizare	Specie(s,l,g) \rightarrow Atomi (g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ionizare	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Acceptare de electron	$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{\text{e}}H$
Reacție	Reactanți \rightarrow Produși	$\Delta_{\text{r}}H$
Combustie	Compus(s,l,g) + O ₂ (g) \rightarrow CO ₂ (g) + H ₂ O(l,g)	$\Delta_{\text{c}}H$
Formare	Elemente \rightarrow Compus	$\Delta_{\text{f}}H$
Activare	Reactanți \rightarrow Complex Activat	$\Delta_{\neq}H$

Entalpii de ionizare

Entalpia de ionizare $\Delta_{\text{ion}}H$ este variația entalpiei molare pentru îndepărtarea unui electron dintr-o specie în fază gazoasă, de exemplu:



Deoarece dintr-un mol de reactanți gazoși rezultă doi moli de produși gazoși, $\Delta n_g = 1$ mol, energia internă molară de ionizare E_i (energia de ionizare) diferă de entalpia de ionizare prin termenul RT:

$$\Delta_{\text{ion}}H = E_i + RT \quad (4.44)$$

În calcule aproximative se poate neglija termenul RT, deoarece la temperatura camerei energiile de ionizare tipice E_i sunt de peste 100 de ori mai mari decât RT.

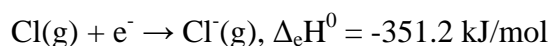
Și un cation mai poate fi ionizat, caz în care se obține a doua energie de ionizare E_{i2} . Aceasta este totdeauna mai mare decât E_i deoarece este nevoie de mai multă energie pentru a îndepărta un electron dintr-o specie încărcată pozitiv decât din specia neutră (Tabelul 4.6).

Energiile de ionizare și entalpiile de ionizare se obțin din măsurători spectroscopice.

Tabelul 4.6: Prima și a doua energie de ionizare standard E_i , E_{i2} (kJ/mol) la câteva gaze

gaz	E_i	E_{i2}
H	1312	-
He	2372	5251
Mg	738	1451
Na	496	4563

Entalpia de acceptare a unui electron $\Delta_e H$ este variația de entalpie care însoțește fixarea unui electron de un atom, ion sau moleculă în fază gazoasă, ca în exemplul:



Variația cu semn schimbat a energiei interne corespunzătoare se numește *afinitate pentru electron* (Tabelul 4.7):

$$\Delta_e H^0 = -E_{ae} - RT \quad (4.45)$$

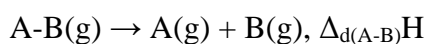
Tabelul 4.7: Afinități standard pentru electron E_{ae} (kJ/mol)

Cl	F	H	O	O^-
349	328	73	141	-884

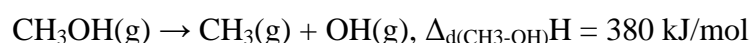
Se observă că fixarea primului electron la oxigen este exotermă iar fixarea celui de-al doilea electron este puternic endotermă.

Entalpii de legătură

Entalpia de disociere a unei legături $\Delta_{d(A-B)} H$ (Tabelul 4.8) este entalpia de reacție molară pentru ruperea legăturii:



unde A și B pot fi și grupe de atomi:

**Tabelul 4.8: Valori ale entalpiei standard de disociere a legăturii $\Delta_{d(A-B)} H$ (kJ/mol) la 298K**

H-CH ₃	H-Cl	H-H	H-OH	H-O	H ₃ C-CH ₃
435	431	436	492	428	368

Tabelul 4.9: Entalpii de legătură medii în compuși organici; valori după ordinul de legătură

	H	C	N	O
H	436	412	388	463
C	412	348 (leg. simplă) 612 (leg. dublă) 838 (leg. triplă)	305 (leg. simplă) 613 (leg. dublă)	360 (leg. simplă)
N	388	305 (leg. simplă) 613 (leg. dublă)	163 (leg. simplă) 409 (leg. dublă) 944 (leg. triplă)	157 (leg. simplă)
O	463	360	157 (leg. simplă)	146 (leg. simplă) 497 (leg. dublă)

Valorile lipsă se pot completa din tabele.

O observație foarte importantă este că entalpia de disociere a unei legături depinde de *structura restului moleculei*. *Entalpia de legătură medie* se obține mediată pentru o serie de compuși analogi (Tabelul 4.9).

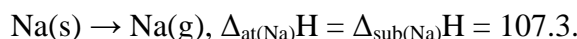
Entalpia de atomizare $\Delta_{at}H$ este entalpia de reacție molară pentru separarea tuturor atomilor dintr-o substanță.

Ea este suma tuturor entalpiilor de disociere:

$$\Delta_{at}H (\text{Subst}) = \Sigma \Delta_{d(\text{Subst})}H \quad (4.46)$$

Pentru apă: $\Delta_{d(\text{H-OH})}H + \Delta_{d(\text{O-H})}H = \Delta_{at(\text{H-O-H})}H$.

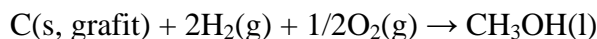
De asemenea, pentru un element solid care se evaporă într-un gaz monoatomic, ea este egală cu entalpia de sublimare, ca în procesul:



Alte valori: $\Delta_{at(\text{K})}H = \Delta_{sub(\text{K})}H = 89.2$; $\Delta_{at(\text{Cu})}H = \Delta_{sub(\text{Cu})}H = 338.3$;

$$\Delta_{at(\text{C, grafit})}H = \Delta_{sub(\text{C})}H = 716.7.$$

Ex.4.8. Să se folosească datele de entalpii de legătură medii și entalpii de atomizare pentru calcularea variației de entalpie standard ce însoțește reacția:



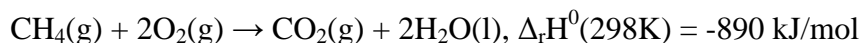
Rezolvare: $\text{C(s, grafit)} + 2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C(g)} + 4\text{H(g)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)}$ și de aici:

$$\Delta H^0 = 1 \cdot \Delta_{sub(\text{C,s})}H^0 + 2 \cdot \Delta_{d(\text{H-H})}H^0 + 1/2 \Delta_{d(\text{O=O})}H^0 - (3 \cdot B_{\text{C-H}} + 1 \cdot B_{\text{C-O}} + 1 \cdot B_{\text{O-H}}) = -261 \text{ kJ/mol.}$$

Valoarea rezultată din experiment este -239 kJ/mol.

Entalpii de reacție

În sens mai larg, *entalpia de reacție* (sau *căldura de reacție*) $\Delta_r H^0$ este variația de entalpie la transformarea reactanților aflați în stările lor standard (presiune) în produși, în stările lor standard corespunzătoare. De exemplu:



Prin precizarea entalpiei de reacție, ecuația chimică devine *ecuație termochimică*. O astfel de ecuație suportă introducerea *entalpiilor molare de reacție*. Fie o reacție:



care în forma generală este:

$$0 = \Sigma_J \nu_J \cdot J \quad (4.47)$$

unde: J = substanțe;

ν_J = coeficienți stoechiometrici.

Convențional, în definiția din (4.47), se consideră produșii cu coeficienți pozitivi și reactanții cu coeficienți negativi. Pentru o astfel de ecuație, $\Delta_r H^0$ se calculează cu:

$$\Delta_r H^0 = \Sigma_J \nu_J \cdot H^0(J) \quad (4.48)$$

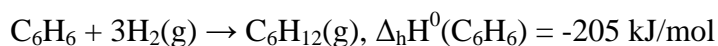
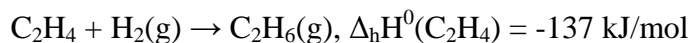
unde: $H^0(J)$ = entalpia molară standard a speciei J.

Entalpia standard de combustie $\Delta_c H^0$ este entalpia de reacție standard pentru oxidarea completă a unui compus organic la CO_2 și H_2O (dacă conține C,H,O) și N_2 (dacă conține și N) (Tabelul 4.10).

Tabelul 4.10: Entalpii standard de formare și combustie a unor compuși organici la 298K

substanță organică	formulă moleculară	stare fizică	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]	$\Delta_c H^0$ [kJ/mol]
benzen	C_6H_6	lichid	49.0	-3268
etan	C_2H_6	gaz	-84.7	-1560
glucoză	$C_6H_{12}O_6$	solid	-1274.0	-2808
metan	CH_4	gaz	-74.8	-890
metanol	CH_4O	lichid	-238.7	-726

Entalpia standard de hidrogenare $\Delta_h H^0$ este entalpia de reacție standard pentru hidrogenarea unui compus organic nesaturat (la care i se atribuie coeficientul -1 în ecuația de tipul (4.47). Fie hidrogenarea etenei și a benzenului:

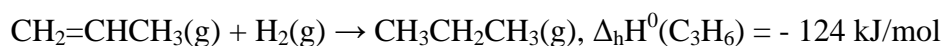


Deși C_6H_6 conține 3 legături duble de tipul celei din etenă, entalpia lui de hidrogenare nu este de trei ori mai mare, este cu 206 kJ/mol mai mare decât valoarea așteptată -411 kJ/mol. Aceasta se datorează stabilizării termochimice a benzenului, el fiind mai apropiat energetic de forma total hidrogenată. Aceasta se explică prin conjugarea electronică a legăturilor simple cu cele duble.

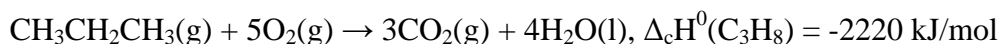
Legea Hess

O consecință a faptului că entalpia este o funcție de stare este și legea Hess: *entalpia unei reacții globale este suma entalpiilor standard ale reacțiilor individuale în care aceasta poate fi descompusă*. Fundamentarea termodinamică a acestei afirmații este independența de drum a valorii $\Delta_r H^0$.

Ex.4.9. Folosirea legii lui Hess. Entalpia de reacție standard pentru hidrogenarea propenei:



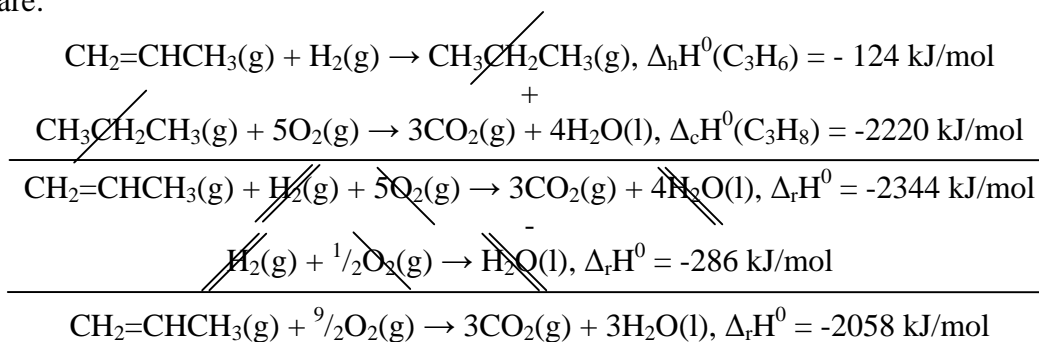
Entalpia de reacție standard pentru combustia propanului:



Să se calculeze entalpia de reacție standard pentru combustia propenei.

Metoda: Se adună și se scad reacțiile date, precum și alte reacții dacă este nevoie, pentru a se obține reacția cerută. Se adună și se scad apoi, în același mod, entalpiile reacțiilor respective.

Rezolvare:



Observație: Același mod de lucru se aplică și la laborator la reacția $\text{Mg} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}$ și hidratarea CuSO_4 .

Ex.4.10. Să se calculeze entalpia de hidrogenare a benzenului din entalpia sa de combustie și din entalpia de combustie a ciclohexanului. R: [-205 kJ/mol].

Entalpii de formare

Entalpia standard de formare $\Delta_f\text{H}^0$ este entalpia de reacție standard pentru formarea compusului din elementele sale, luate în stările lor de referință.

Starea de referință a unui element este starea sa cea mai stabilă la temperatura dată și presiunea de 1 bar.

Exemple, la 298K:

- starea de referință a azotului este un gaz cu moleculele de N_2 ;
- pentru mercur este mercurul lichid;
- pentru carbon este grafitul;
- pentru staniu metalic este forma albă a staniului metalic;
- * există o excepție de la regulă: pentru fosfor se ia fosforul alb, deși nu e forma cea mai stabilă, dar e forma cel mai ușor reproductibilă a elementului. Se folosesc entalpii molare și sunt referite pe mol de produs obținut (Tabelul 4.11).

Tabelul 4.11: Entalpii de formare $\Delta_f\text{H}^0$ [kJ/mol] pentru câțiva compuși anorganici

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{NaCl}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{KCl}(\text{s})$
-285.8	-46.1	33.2	-411.2	-187.8	50.6	9.2	-436.8

Ciclul Born – Haber

Un ciclu Born – Haber (Figura 4.8) este realizat prin exprimarea entalpiilor de formare pe un drum închis adică având starea finală identică cu starea inițială considerată. Deoarece entalpia e funcție de stare,

$$\oint_{\gamma} dH = \oint_{\gamma} H'(\gamma) d\gamma = 0, \forall \gamma \text{ drum (închis)} \quad (4.49)$$

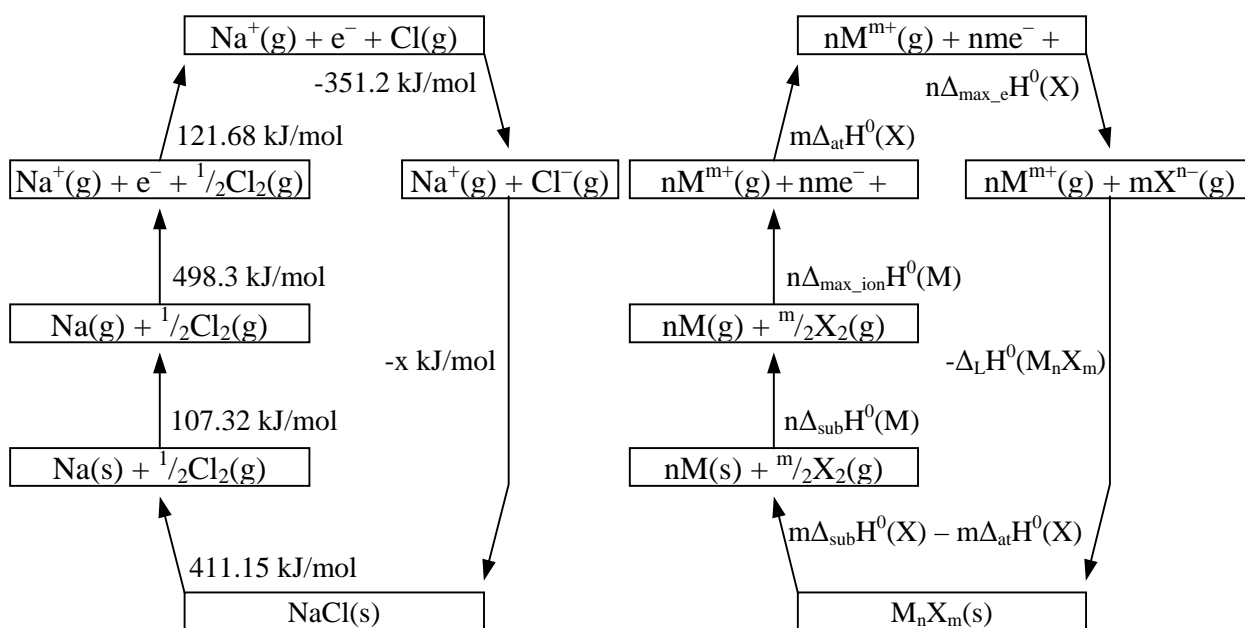


Figura 4.8: Reprezentarea unui ciclu Born-Haber (a) pentru NaCl, (b) pentru o sare M_nX_m

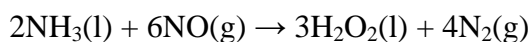
Ciclul Born – Haber²⁴ se poate folosi pentru determinarea unei entalpii necunoscute, așa cum este exemplificat pentru entalpia de rețea pentru clorura de sodiu (Figura 4.8):

$$\Delta_L H^0(\text{NaCl}) = \dots = 787.2 \text{ kJ/mol.}$$

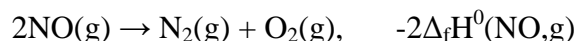
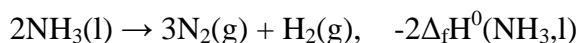
O consecință a legii lui Hess și a faptului că entalpia este funcție de stare (4.49), este și *legea Lavoisier-Laplace*: efectul termic al unui proces fizico-chimic desfășurat în sens direct este egal și de semn contrar cu cel produs în procesul invers.

Ex.4.11. Să se calculeze entalpia de rețea a bromurii de calciu. R: [2148 kJ/mol].

Cu ajutorul ciclului Born – Haber se poate exprima entalpia de reacție prin entalpii de formare (Figura 4.9). Fie reacția:



Entalpia de reacție se calculează ca sumă a:



de unde $\Delta_r H^0 = -956.5 \text{ kJ/mol}$.

$$\Delta_r H^0 = -2\Delta_f H^0(\text{NH}_3) - 2\Delta_f H^0(\text{NO}) + \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_2) + 4\Delta_f H^0(\text{N}_2) \text{ și } \Delta_f H^0(\text{N}_2) = 0.$$

Ex.4.12. Să se exprime entalpia de reacție standard pentru:

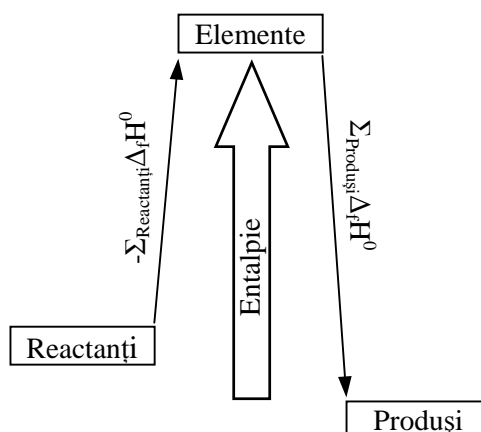
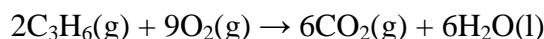


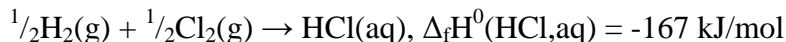
Figura 4.9: Schematizarea exprimării entalpii de reacție din entalpii de formare



prin entalpii de formare. R: $[\Delta_f H^0 = 6\Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 6\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^0(\text{C}_3\text{H}_6) - 9\Delta_f H^0(\text{O}_2)]$.

Entalpii de formare în soluție

Entalpia de formare a unei substanțe în soluție poate fi exprimată ca în exemplele:



Se poate construi ciclul Born – Haber corespunzător, așa cum este redat în figura următoare. Se poate obține din acest ciclu variația de entalpie la hidratare,

$$\Delta_{\text{hid}} H^0(\text{NaCl}) = \Delta_{\text{hid}} H^0(\text{Na}^+) + \Delta_{\text{hid}} H^0(\text{Cl}^-),$$

deoarece în soluție NaCl este complet disociat.

Efectuând sumele, rezultă pentru entalpia de hidratare: $\Delta_{\text{hid}} H^0(\text{NaCl}) = -783.4 \text{ kJ/mol}$.

Tabelul 4.12: Valori ale entalpiei molare standard de hidratare la diluție ∞ , $\Delta_{\text{hid}} H^0$ (kJ/mol) la 298K

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
F ⁻	-1026	-911	-828
Cl ⁻	-884	-783	-685
Br ⁻	-856	-742	-658

Entalpia de formare a ionilor individuali în soluție poate fi obținută din suma entalpiilor de formare ale ionilor unui compus complet ionizat în soluție (*electrolit tare*), așa cum a fost reprezentat și pe schema alăturată.

Prin convenție,

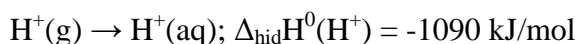


Entalpiile limită de formare ale ionilor în soluții apoase sunt prezentate în Tabelul 4.13:

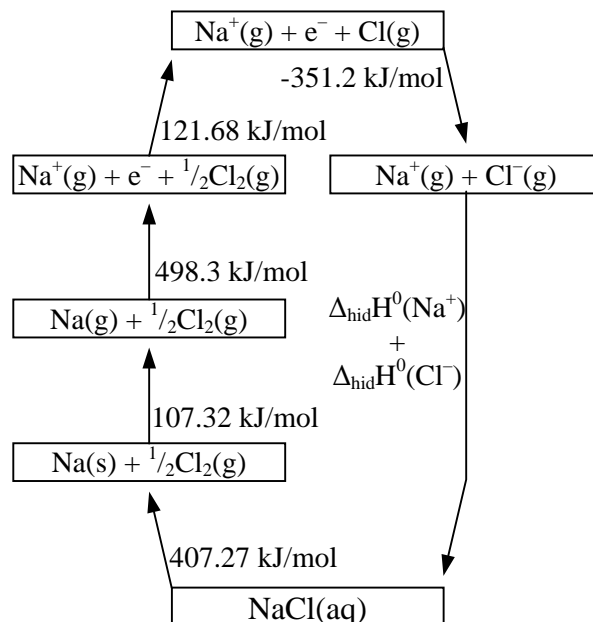
Tabelul 4.13: Entalpii limită de formare a ionilor în soluții apoase, $\Delta_f H^0$ (kJ/mol), la 298K

Cationi	H ⁺	Na ⁺	Cu ²⁺	Al ³⁺
	0	-240.1	64.8	-531
Anioni	HO ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
	-230	-167.2	-909.3	-1277.3

Există date spectroscopice care dovedesc că:



Rezultă că procesul: $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$ va avea $\Delta_f H^0(\text{H}^+, \text{g}) = 1090 \text{ kJ/mol}$.



Datele din Tabelul 4.14 arată că ionii mai mici, mai puternic încărcăți au entalpiile de hidratare exoterme cele mai mari (cele mai negative). Astfel de ioni atrag puternic solventul.

Tabelul 4.14: Entalpii de hidratare a câtorva ioni, $\Delta_{\text{hid}}H^0$ (kJ/mol), la 298K

Li ⁺	-520	F ⁻	-506
Na ⁺	-405	Cl ⁻	-364
K ⁺	-321	Br ⁻	-337

5. O privire matematică asupra Principiului I al termodinamicii

Funcții de stare și diferențiale exacte

Proprietățile unei probe independente de modul în care se obține proba se numesc *funcții de stare*. Ele pot fi privite ca fiind funcție de alți parametri fundamentali, ca presiunea, temperatura și volumul, care descriu starea curentă a sistemului. Energia internă, entalpia și capacitatea calorică sunt funcții de stare.

Proprietățile legate de prepararea stării se numesc *funcții de drum*. Lucrul efectuat pentru prepararea unei stări, energia transferată sub formă de căldură sunt funcții de drum (Figura 5.1).

Fie două stări ① și ② ale unui sistem și două procese care variază pe două căi (drumuri) între cele două stări: unul oarecare (calea 1) și unul adiabatic (calea 2) (Figura 5.2).^{25,26} Energiile interne atinse de sistem pe cele două căi sunt aceleași $U_{①}$ respectiv $U_{②}$.

Lucrul și căldura sunt funcții de proces. Exprimând acum matematic această afirmație, avem:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1, \quad dU \text{ diferențială exactă} \quad (5.1)$$

$$\Delta H = \int_1^2 dH = H_2 - H_1, \quad dH \text{ diferențială exactă} \quad (5.2)$$

Prin *diferențială exactă* înțelegem o mărime infinitezimală care prin integrare conduce la un rezultat independent de drumul dintre starea inițială și finală. Astfel:

$$q = \int_{\gamma^{[1,2]}} dq, \quad dq \text{ diferențială inexactă} \quad (5.3)$$

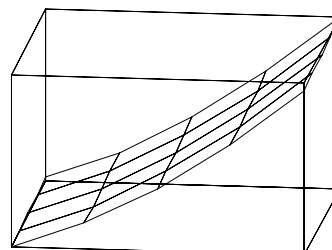


Figura 5.1: Suprafața de energie internă la transformările unui sistem

$$U = U(V, T)$$

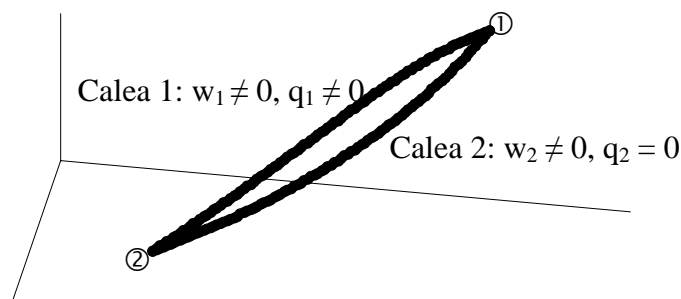


Figura 5.2: Două transformări ale unui sistem
Calea1 – oarecare, Calea2 – adiabatică

$$w = \int_{\gamma[1,2]} dw, dw \text{ diferențială inexactă} \quad (5.4)$$

Prin *diferențială inexactă* înțelegem o mărime infinitezimală care prin integrare conduce la un rezultat care depinde de drumul dintre starea inițială și finală.

Ex.5.1. Fie un gaz ideal într-un cilindru cu piston. Fie starea inițială $[T, V_1]$ și starea finală $[T, V_2]$. Transformarea de stare se poate realiza pe mai multe căi, dintre care 2 sunt mai simple:

- calea 1: dilatare ireversibilă împotriva presiunii externe 0;
- calea 2: dilatare reversibilă izotermă;

Să se calculeze w, q și ΔU pentru fiecare proces (energia internă este independentă de volum pentru un gaz ideal).

Rezolvare: deoarece este gaz ideal, $\Delta U = 0$ ($T = \text{const.}$);

Pentru orice transformare $\Delta U = q + w \Rightarrow q = -w$.

Pentru prima cale, $p_{\text{ex}} = 0 \Rightarrow dw = d(pV) = d(0) = 0 \Rightarrow w = 0, q = 0, \Delta U = 0$;

Pentru calea 2, utilizând (4.16):

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \cdot dV = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{și} \quad q = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \cdot dV = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ex.5.2. Să se calculeze valorile lui q, w , și ΔU pentru o dilatare izotermă ireversibilă a unui gaz ideal împotriva unei presiuni externe constante, diferite de zero. R: [$q = p_{\text{ex}}\Delta V$; $w = -p_{\text{ex}}\Delta V, \Delta U = 0$]

Variații de energie internă vs diferențiale totale exacte

$U = U(p, V, T)$ dar există o ecuație de stare care leagă cele trei variabile, astfel încât pot fi alese oricare două variabile independente. Fie acestea V și T :

$$U = U(V, T) \quad (5.5)$$

Dacă volumul variază infinitezimal de la V la $V+dV$ când $T = \text{const.}$, atunci U variază la U' :

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.6)$$

Dacă acum temperatura variază infinitezimal de la T la $T+dT$ când $V = \text{const.}$, atunci U variază la U' care este dat de expresia (5.7):

$$\left(U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right) + \left(\frac{\partial \left(U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right)}{\partial T} \right)_V dT = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right)}{\partial T} \right)_V dVdT$$

Pentru a exprima variația lui U când ambele variabile variază infinitezimal, se neglijează termenul $dV \cdot dT$ care la o integrare simplă e nul, și se obține:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (5.8)$$

Înlocuind în (5.8) cu C_V termenul de variație în raport cu volumul, obținem:

$$dU = \pi_T dV + C_V dT, \quad \pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (5.9)$$

π_T măsoară variația lui U cu volumul la temperatură constantă și are aceleași dimensiuni cu presiunea.

Experiența lui Joule

James Joule a considerat că se poate măsura π_T prin observarea variației de temperatură a unui gaz lăsat să se dilate în vid. Nu a observat nici o variație de temperatură. Implicația termodinamică este că la dilatarea în vid nu se efectuează nici un lucru, $w = 0$. Nici o cantitate de căldură nu a intrat sau a ieșit din sistem, temperatura rămânând constantă, deci $q = 0$. Rezultă că în limitele de precizie ale experimentului²⁷, $\Delta U = 0$. Rezultă că la gazul ideal (modelul care corespunde experimentului din Figura

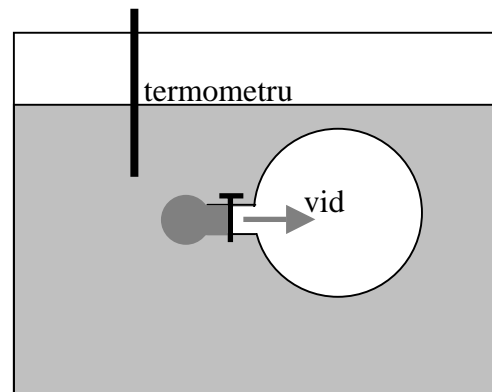


Figura 5.3: Experiența lui Joule

5.3) energia internă practic nu variază când un gaz se dilată izoterm.

Ex.5.3. Din ecuația van der Waals pentru amoniac se poate evalua că pentru o probă de NH_3 , $\pi_T = 840 \text{ Pa}$ la 300 K și se cunoaște experimental că $C_{V,m} = 27.32 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Care este variația de energie internă pentru 1 mol NH_3 , când s-a încălzit cu 2K și s-a comprimat cu 100 cm^3 .

Metoda. Variația infinitezimală de volum și temperatură conduce la variație infinitezimală de energie internă, dată de (5.9). Pentru variații mici, se poate aproxima ΔU prin:

$$\Delta U \approx \pi_T \Delta V + C_V \Delta T$$

Rezolvare: $\Delta U = 840 \text{ Jm}^{-3} \cdot (100 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3) + (1 \text{ mol} \cdot 27.32 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \cdot 2\text{K} = -0.084 \text{ J} + 55 \text{ J} = 55 \text{ J}$.

Observație: Variația energiei interne este dominată de efectul temperaturii. Dacă amoniacul s-ar comporta ca un gaz perfect, π_T ar fi 0 și variația de volum nu ar influența valoarea energiei interne.

Ex.5.4. Să se arate că π_T are aceleași dimensiuni cu presiunea și să se exprime valoarea sa pentru amoniac în atmosfere. R: $[8.3 \cdot 10^{-3} \text{ atm}]$.

Derivate parțiale

Fie o funcție de stare $f = f(x,y)$ și z o altă funcție de stare $z = z(x,y)$.

Avem:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (5.10)$$

Rezultă:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (5.11)$$

Mai avem:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \quad (5.12)$$

Foarte utilă este și relația lui Euler:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (5.13)$$

Următoarea relație ne spune dacă $df = g(x,y)dx + h(x,y)dy$ este sau nu o diferențială totală (adică provine dintr-o funcție de stare):

$$df = g(x,y)dx + h(x,y)dy \text{ diferențială totală} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \quad (5.14)$$

În acest ultim caz, ecuația (5.14), integrala lui df este independentă de drum.

Ex.5.5. Să se calculeze diferențialele pentru funcția $f(x,y) = ax^3 + by^2$, $z(x,y) = x+y$.

Variația energiei interne la presiune constantă

Folosind relația (5.11) și relația (5.9), se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_v \quad (5.15)$$

Se introduce coeficientul de dilatare al unei substanțe, α :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.16)$$

cu care ecuația (5.15) devine:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \alpha \pi_T V + C_v \quad (5.17)$$

Ecuția (5.17) este o ecuație generală care este valabilă atâta timp cât sistemul este închis.

Pentru variații mici, valorile α , π_T și C_V pot fi considerate constante (Tabelul 5.1).

Tabelul 5.1: Valorile α și π_T pentru câteva substanțe

substanță	$\alpha [\cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}]$	$\pi_T [\cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}]$
benzen	12.4	92.1
diamant	0.03	0.187
plumb	0.861	2.21
apă	2.1	49.6

Ex.5.6. Să se calculeze variația de volum care are loc la încălzirea a 50 cm^3 de neon, tratat ca un gaz perfect, de la 5K la 298K.

Rezolvare:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right)_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T} \text{ și } \Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Delta T = \alpha V \Delta T = 0.84 \text{ cm}^3.$$

Ex.5.7. Pentru cupru, $\alpha = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; să se calculeze variația de volum la încălzirea unei bucăți de cupru de volum 50 cm^3 cu 5K. R: [12 mm^3].

Dependența de temperatură a entalpiei

Privind entalpia H ca o funcție de două variabile de stare independente, p și T, adică $H = H(p, T)$, se obține prin același raționament urmat la energia internă (5.8) că:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (5.18)$$

Ținând seama de definiția lui C_p (4.37) se obține o relație similară cu (5.9):

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + C_p dT \quad (5.19)$$

Variația entalpiei la volum constant se obține din (5.19):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_p \quad (5.20)$$

Folosim relațiile (5.11-5.13) pentru derivata parțială a presiunii în raport cu temperatura:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}, \quad \kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.21)$$

unde: κ_T se numește *coeficientul de compresibilitate izotermă*.

Folosim relațiile (5.11-5.13) pentru derivata parțială a entalpiei în raport cu presiunea:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\mu \cdot C_p, \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad (5.22)$$

unde: μ se numește *coeficientul Joule-Thomson*.

Din (5.21) și (5.22) introduse în (5.20), avem:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{\alpha\mu}{\kappa_T}\right) C_p \quad (5.23)$$

Exemplu de calcul al lui μ , π_T și κ_T pentru gazele ideale:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p}\right)\right)_T = -\frac{nRT}{V} \left(\frac{\partial \frac{1}{p}}{\partial p}\right) = \frac{nRT}{V} \frac{1}{p^2} = \frac{nRT}{pV} \frac{1}{p} = \frac{1}{p} \quad (5.24)$$

$$\mu = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(C_p T)}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (5.25)$$

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial C_V T}{\partial V}\right)_T = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (5.26)$$

Din ecuațiile (5.24 – 5.26), rezultă că π_T și μ măsoară abaterile de la legea gazului ideal.

Ex.5.8. Coeficientul de compresibilitate izotermă κ_T al apei la 20°C și 1 atm este $4.94 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$.

Ce variație de volum are loc dacă o probă cu volumul de 50 cm^3 este supusă la o presiune suplimentară de 1000 atm? [$\Delta V = -0.25 \text{ cm}^3$]

Metoda1: Se integrează ecuația din formula de definiție a lui κ_T când rezultă $\Delta V = -\kappa_T V \Delta p$.

Observație: Se produce o variație mică de volum (0.5%), încât aproximația că $\kappa_T, V = \text{const.}$ este acceptabilă în primă aproximație.

Metoda2: Se integrează ecuația din formula de definiție a lui κ_T când rezultă:

$$\Delta V = V(1 - e^{-\kappa_T \Delta p}) = 0.246$$

Ex.5.9. O probă de cupru cu un volum de 50 cm^3 este supusă unei presiuni de 100 atm și o creștere de temperatură de 5 K. Să se calculeze coeficientul de compresibilitate izotermă κ_T pentru cupru, dacă se produce o micșorare de volum de 8.8 mm^3 . ($\alpha_{Cu} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$).

Rezolvare1: Presupunem că s-a efectuat simultan dilatarea la presiune constantă și comprimarea la temperatură constantă ca fenomene independente. Din:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

rezultă $dV = dV_1 + dV_2$; $dV_1 = \alpha V dT$; $dV_2 = -\kappa_T V dp$; $dV = V(\alpha dT - \kappa_T \Delta p)$ deci:

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp, \quad \ln \frac{V - \Delta V}{V} = \alpha \Delta T - \kappa_T \Delta p; \quad \kappa_T = \frac{\alpha \Delta T - \ln \frac{V - \Delta V}{V}}{\Delta p}; \quad \kappa_T = 4.26 \cdot 10^{-6}.$$

Rezolvare2: Presupunem că s-a efectuat întâi dilatarea la presiune constantă și apoi comprimarea la temperatură constantă ca fenomene independente.

Rezolvare3: Presupunem că s-a efectuat întâi comprimarea la temperatură constantă și apoi dilatarea la presiune constantă ca fenomene independente.

Din (5.19), la presiune constantă ($dp = 0$), $dH = C_p dT$.

Fie o reacție chimică: Reactanți \rightarrow Produși ca în Figura 5.4, care se desfășoară la temperatura T_0 și aceeași reacție care se desfășoară la temperatura T_1 .

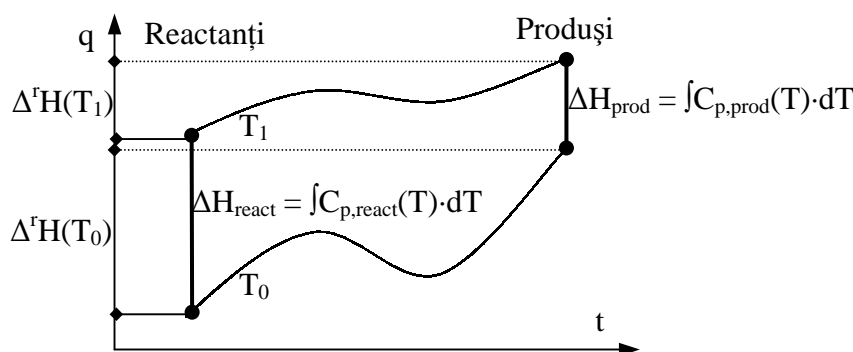


Figura 5.4: Transformări chimice exprimate în unități de entalpie

Procesul termochimic se poate exprima sub forma unui ciclu Born-Haber, în care sunt implicate două călduri de reacție $\Delta^r H(T_0)$ și $\Delta^r H(T_1)$, și două procese de încălzire la presiune constantă, ΔH_{react} și ΔH_{prod} . Ținând seama de (4.49), rezultă:

$$\Delta H_{\text{react}} + \Delta^r H(T) - \Delta H_{\text{prod}} - \Delta^r H(T_0) = 0 \quad (5.27)$$

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

$$\Delta^r H(T_1) = \Delta^r H(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta^r C_p(T) dT \quad (5.28)$$

care este forma integrală a legii lui Kirchoff.

Transformarea adiabatică este transformarea în care nu există transfer de căldură ($q = 0$). În această transformare $w = \Delta U$. Pentru gaze, se introduce coeficientul γ :

$$\gamma = C_{p,m}/C_{v,m} = C_p/C_v \quad (5.29)$$

Pentru gazele ideale, există ecuația de transformare adiabatică (temă – de dedus):

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (5.30)$$

Ex.5.10. O probă de argon la presiunea de 1 atm și 25°C se dilată reversibil și adiabat de la 0.5L la 1L. Să se calculeze temperatura finală, lucrul efectuat în timpul transformării și variația de energie internă. Capacitatea calorică molară a argonului la volum constant este 12.48J/mol·K.

R: [188K,-27J].

Transformări adiabatice

În cazul unei dilatări adiabatice a unui gaz ideal, $q = 0$ și din (5.9), $\pi_T = 0$:

$$w = \Delta U; dw = -pdV; dU = C_V dT \Rightarrow C_V dT + pdV = 0 \quad (5.31)$$

Pentru a putea integra, trebuie să exprimăm presiunea în funcție de volum și temperatură. Aceasta se face prin legea generală a gazelor ideale: $p = nRT/V$. Introducând în (5.31) și împărțind cu temperatura obținem:

$$C_V \cdot \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V} = 0 \quad (5.32)$$

Integrând,

$$C_V \cdot \int \frac{dT}{T} + nR \cdot \int \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow C_V \cdot \ln(T) + nR \cdot \ln(V) = C \quad (5.33)$$

Pentru două valori diferite ale volumului V și temperaturii T , ecuația (5.33) devine:

$$C_V \cdot \ln(T_1) + nR \cdot \ln(V_1) = C = C_V \cdot \ln(T_2) + nR \cdot \ln(V_2) \quad (5.34)$$

$$C_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0 \Rightarrow \frac{C_V}{nR} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0 \quad (5.35)$$

care poate fi exprimată prin restrângerea termenilor:

$$\ln\left[\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_V}{nR}} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)\right] = 0 \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_V}{nR}} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 1 \quad (5.36)$$

Folosind din nou $pV = nRT$, rezultă:

$$\begin{aligned} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_V}{nR}} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 1 &\Leftrightarrow \left(\frac{p_2}{p_1}\right) \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{C_p}{C_V}} = 1 \\ \Leftrightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{nR}{C_p}} \cdot \left(\frac{p_2}{p_1}\right) &= 1 \end{aligned} \quad (5.37)$$

În mod uzual se folosește notația:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i} \quad (5.38)$$

unde: i numărul gradelor de libertate ale unei molecule și poate avea valorile permise de ecuația lui Lagrange (3.44).

În Figura 5.5 sunt reprezentate: o izobară $p_1(p=\text{const.})$, o familie de adiabate p_3-p_6 ($pV^\gamma=\text{const.}$, $i = 3,5,6,7$), o izotermă p_2 ($T=\text{const.}$) și o izocoră p_7 ($V=\text{const.}$).

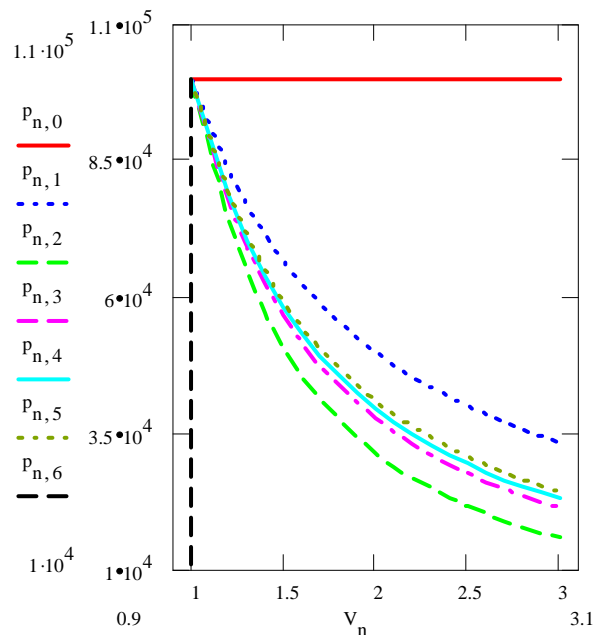


Figura 5.5: Diagrama presiune - volum pentru $\gamma=0(0)$, $\gamma=1(1)$, $\gamma=1.66(2)$, $\gamma=1.4(3)$, $\gamma=1.33(4)$, $\gamma=1.286(5)$, unde $pV^\gamma=10^6$ și $V=\text{ct.}(6)$

Ciclul Carnot

Primele studii asupra unei mașini termice care ar funcționa după un ciclu format din patru etape reversibile: (a) dilatare izotermă ($T = T_A$); (b) dilatare adiabatică ($q = 0$); (c) comprimare izotermă ($T = T_C$); (d) comprimare adiabatică ($q = 0$), au fost efectuate de inginerul francez Sadi Carnot (Figura 5.6). Se numește *ciclu Carnot*, un ciclu format din cele patru etape reversibile (a), (b), (c) și (d). Se numește *mașină Carnot* o mașină care ar funcționa după un ciclu Carnot.²⁸

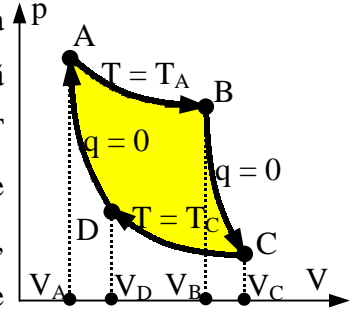


Figura 5.6: Ciclul Carnot

Să considerăm un gaz ideal care ar evolua după un ciclu Carnot. De remarcat este că aceleași rezultate se obțin (folosind relațiile generale (5.3); (5.4) și (5.9) definite mai sus) pentru o substanță oarecare.

Să exprimăm lucrul și energia în cele patru transformări, ținând seama de evoluția sistemului prezentată în figură:

$$(a) \Delta U_{AB} = 0; q_{AB} = -w_{AB}; w_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV = -nRT_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (5.39)$$

$$(b) q_{BC} = 0; w_{BC} = - \int_{V_B}^{V_C} p \cdot dV = \Delta U_{BC}; \Delta U_{BC} = C_V(T_C - T_B) \quad (5.40)$$

$$(c) \Delta U_{CD} = 0; q_{CD} = -w_{CD}; w_{CD} = - \int_{V_C}^{V_D} p \cdot dV = -nRT_C \cdot \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (5.41)$$

$$(d) q_{DA} = 0; w_{DA} = - \int_{V_D}^{V_A} p \cdot dV = \Delta U_{DA}; \Delta U_{DA} = C_V(T_B - T_C) \quad (5.42)$$

Se definește randamentul unei mașini termice prin:

$$\eta = \frac{L_{\text{efectuat}}}{q_{\text{absorbita}}} \quad (5.43)$$

Exprimând randamentul pentru un ciclu Carnot, ciclu format din cele patru etape reversibile (a), (b), (c) și (d) avem (relația 5.42):

$$\eta = \frac{|w_{AB}| + |w_{CD}|}{q_{AB}} = \frac{-w_{AB} + w_{CD}}{q_{AB}} = \frac{q_{AB} - q_{CD}}{q_{AB}} = 1 - \frac{q_{CD}}{q_{AB}} \quad (5.44)$$

Din relațiile (5.39) și (5.41) rezultă:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{q_{CD}}{q_{AB}} = 1 - \frac{T_C \cdot \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_C}{T_A} \quad (5.45)$$

În expresia randamentului ciclului Carnot (5.45) se poate observa că dacă temperatura sursei reci ar fi 0K ($T_C = 0K$) atunci randamentul este $\eta_{\text{Carnot}} = 1$ (*perpetuum mobile de speța a II-a*). Condiția ca mașina Carnot să funcționeze este ca $T_A > T_C$ (pentru $T_C = T_A \Rightarrow \eta_{\text{Carnot}} = 0$).

6. Principiul II al termodinamicii și consecințele sale

Sensul proceselor spontane

Unele procese au loc natural, de la sine, altele nu. Un gaz se dilată pentru a umple volumul disponibil, un corp cald se răcește la temperatura mediului său înconjurător, iar o reacție chimică decurge de preferință într-o anumită direcție.

Sensul transformărilor *spontane* este sensul care nu necesită efectuarea unui lucru pentru realizarea procesului.

Se poate aduce un gaz la volum mai mic, se poate răci și se pot aduce unele reacții să decurgă în sens invers (electroliza apei) dar nici unul dintre aceste procese nu are loc spontan; fiecare se poate produce numai prin efectuarea unui lucru.

Distincția între cele două *tipuri de procese, spontane și nespontane* formează obiectul *principiului al doilea al termodinamicii*.

Principiul al doilea – nu este posibil un proces al cărui unic rezultat este absorbția de căldură de la un rezervor și transformarea sa completă în lucru.

Posibilitatea procesului ilustrat în Figura 6.1, în care căldura este transformată total în lucru, neexistând nici o altă transformare, este negată de principiul II și nu este negată de principiul I, întrucât energia se conservă.

Într-un sistem izolat sensul unui proces nu poate fi determinat de energia sa totală. Principiul I stabilește că energia se conservă și nu se poate afirma că în orice proces sistemul tinde către o stare cu minim de energie, deoarece într-un sistem izolat energia totală este constantă.

Când are loc un proces, energia totală a unui sistem izolat rămâne constantă, însă se *distribuie* în moduri diferite. Astfel, se poate corela sensul de desfășurare a proceselor cu modul de distribuire a energiei.

Astfel, *procesele spontane sunt întotdeauna însoțite de o disipare a energiei într-o formă mai dezordonată.*²⁹

O minge lovită de podea nu se ridică la același nivel (Figura 6.2); există pierderi neelastice în minge și în podea; energia cinetică a mingii se transformă parțial în mișcare termică.

Direcția procesului este spre transformarea energiei cinetice ordonate sub formă de mișcare termică dezordonată:

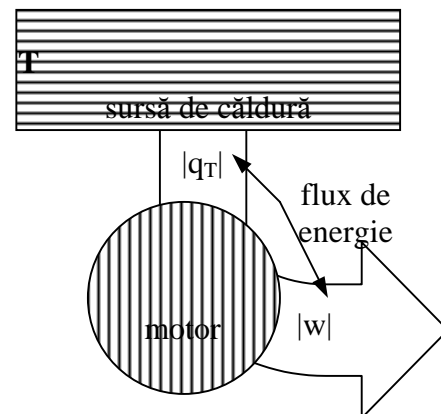


Figura 6.1: *Perpetuum mobile* de speța a II-a

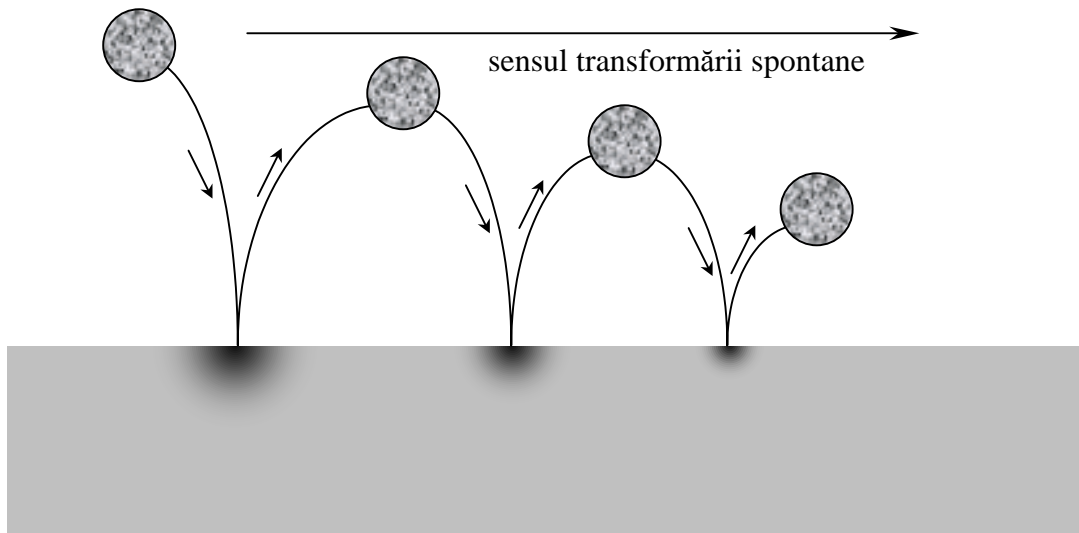


Figura 6.2: Transformarea spontană a energiei unei mișcări ordonate în energie a unei mișcări dezordonate

Entropia

Principiul I a condus la introducerea energiei interne U . Energia internă ca funcție de stare ne permite să stabilim dacă un proces este posibil; într-un sistem izolat pot avea loc numai acele procese (reprezentate în diagrama energetică $U = U(T,V)$, de exemplu) în care energia internă rămâne constantă (suprafața de energie internă U constantă).

Principiul al II-lea care permite aprecierea sensului proceselor spontane, poate fi formulat printr-o altă funcție de stare, *entropia* S .

Entropia arată dacă o stare a unui sistem este accesibilă din alta în mod spontan.

Principiul I a folosit energia internă U pentru a identifica procesele posibile ale unui sistem:

$$\Delta U = q + w \quad (6.1)$$

Principiul al II-lea folosește entropia S pentru a identifica procesele spontane dintre procesele posibile ale unui sistem³⁰:

$$\Delta S > 0 \quad (6.2)$$

astfel încât, reformulat pe baza noțiunii de entropie, principiul II este:

într-un sistem izolat entropia crește în procesele spontane $\Delta S_{\text{tot}} > 0$, unde ΔS_{tot} este entropia totală a sistemului izolat care conține sistemul de analizat.

Definiția riguroasă a entropiei se poate face pe baza termodinamicii statistice.

Pornind de la diferite observații de natură experimentală, Ludwig Boltzmann a propus ca formulă de calcul a entropiei ca grad de dezordine:

$$S = k \cdot \ln W \quad (6.3)$$

unde k constanta Boltzmann și W numărul de moduri în care se poate rearanja energia sistemului prin rearanjarea atomilor și a moleculelor pe diferite stări accesibile. Din definirea entropiei pe baza relației (6.3) rezultă și unitatea de măsură a ei: $\langle S \rangle_{SI} = JK^{-1}$.

Fie N molecule de HCl. La $T = 0$ există o singură stare, caracterizată de o ordonare de energie minimă, în care moleculele sunt aranjate astfel încât atomii de H și de Cl se succed ($W = 1, S = 0$).

Fie N molecule de CO. Datorită dipolmomentului mic, energia este aceeași indiferent de orientarea dipolului format de cei doi atomi, astfel încât la $T = 0$ există două stări posibile de aranjare. Dezordinea este mai mare decât la HCl, deci este de așteptat ca și entropia să fie mai mare. Numărul de stări posibile este dependent de numărul de molecule considerate $W = W(N)$. Dacă $N = 1$ atunci $W(1) = 2$ (două stări posibile). Dacă $N = 2$ atunci $W(2) = 4$ (fiecare în una din cele două stări posibile). Astfel, W este în general $W(N) = 2^N$. Entropia este $S = k \cdot \ln 2^N = N \cdot k \cdot \ln 2$.

Din punct de vedere termodinamic, entropia se poate defini pornind de la observațiile experimentale:

$$dS_{\text{tot}} = dS + dS' \quad (6.4)$$

unde: dS este variația de entropie în sistemul observat;

dS' variația de entropie în mediul ce înconjoară sistemul observat și care este izolat de restul mediului exterior.

$$dS' \sim dq' \text{ (căldura transferată de sistem către mediu)} \quad (6.5)$$

$$dS' \sim 1/T' \text{ (temperatura mediului)} \quad (6.6)$$

așa încât:

$$dS' = \frac{dq'}{T'}, \text{ iar pentru o transformare finită (} T' = \text{const.) } \Delta S' = \frac{\Delta q'}{T'} \quad (6.7)$$

Pentru o reacție chimică într-un sistem în echilibru termic cu mediul ($T = T'$), cu o variație de entalpie ΔH , căldura care trece în mediu la $p = \text{const.}$ este $q' = -\Delta H$, deci:

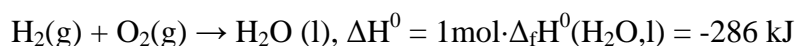
$$\Delta S' = -\frac{\Delta H}{T} \quad (6.8)$$

O reacție puternic exotermă (la care $\Delta H < 0$) generează o mare cantitate de entropie în mediu mai ales dacă se desfășoară la o temperatură scăzută. O reacție endotermă reduce entropia mediului.

Relația dintre variațiile de entropie în mediu și entalpia de reacție joacă un rol esențial în determinarea *sensului transformărilor chimice spontane*.

Ex.6.1. Calcularea variației de entropie în mediu. Să se calculeze variația de entropie la formarea a 1 mol H_2O (l) din elementele sale aflate în stare standard la 298.15K.

Rezolvare: Reacția este:



Prin urmare $\Delta S' = 286 \text{ kJ} / 298.15 \text{ K} = 959 \text{ JK}^{-1}$.

Ex.6.2. Să se calculeze variația de entropie în mediu la formarea a 1 mol $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ din 2 moli $\text{NO}_2(\text{g})$ în condiții standard, la 25°C . R: $[-192 \text{ JK}^{-1}]$.

Variația de entropie în sistem se obține pornind de la considerentul că entropia este o funcție de stare. Considerând un experiment în care întregul ansamblu (mediu + sistem) izolat urmează un proces reversibil rezultă că $dS = 0$ ($\Delta S = 0$).

În acest caz, temperatura sistemului este egală cu a mediului, pentru ca procesul să fie reversibil și:

$$-dS + \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (6.9)$$

din care rezultă:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (6.10)$$

Pentru o transformare finită:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (6.11)$$

Ex.6.3. Calcularea variației de entropie în timpul dilatării reversibile a unui gaz perfect. Să se calculeze variația de entropie a unei probe de gaz perfect când acesta se dilată izoterm de la volumul V_i la volumul V_f .

Rezolvare: $\Delta U = 0$; $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}}$; $q_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$ deci $S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$.

Scala termodinamică de temperatură

Să analizăm un motor termic care funcționează reversibil între o sursă caldă la temperatura T_2 și o sursă rece la temperatura T_1 . Folosind ecuațiile deduse la ciclul Carnot, se obține:

$$\frac{|q_1|}{|q_2|} = \frac{T_1}{T_2}; \eta_{\text{Carnot}}(T_1, T_2) = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (6.12)$$

Cu ajutorul relației (6.12), Kelvin a definit scara termodinamică de temperatură.³¹ Astfel, temperatura de 0 K se definește astfel:

0 K este temperatura T_1 la care $\eta_{\text{Carnot}}(T_1, T_2) = 100\%$

Într-adevăr, $T_1 = 0 \text{ K}$ este temperatura care face ca termenul T_1/T_2 să se anuleze și $\eta_{\text{Carnot}} = 100\%$. În acest caz, lucrul efectuat este egal cu căldura absorbită:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 100\% \Leftrightarrow L_{\text{efectuat}} = q_{\text{absorbită}} \quad (6.13)$$

Scara termodinamică de temperatură se completează cu un al doilea punct fix, acesta fiind punctul triplu al apei. Acestui punct i se asociază valoarea: $T_3(\text{H}_2\text{O}) = 273.15 \text{ K}$, asociere care face ca un grad Kelvin să fie aproape exact egal cu un grad Celsius ($1 \text{ K} \cong 1 \text{ }^\circ\text{C}$).³²

Măsurarea entropiei

Relația (6.11) ne permite să exprimăm entropia la o temperatură T în funcție de entropia la $T = 0$:

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (6.14)$$

Considerând o substanță ce evoluează la presiune constantă ca în Figura 6.3, expresia (6.14) devine:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_i} \frac{C_p^{(s)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{top}}H}{T_i} + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p^{(l)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p^{(g)}(T)}{T} dT \quad (6.15)$$

unde: $C_p^{(s)}$, $C_p^{(l)}$, $C_p^{(g)}$ sunt capacitățile calorice în fază solidă, lichidă și gazoasă. Aceste valori, precum și valorile entalpiilor $\Delta_{\text{top}}H$ și $\Delta_{\text{vap}}H$ se pot măsura calorimetric. Integralele se pot evalua numeric. După cum s-a văzut și cu ajutorul ecuației (6.3), mărimea $S(0)$ este în general diferită de zero și măsoară gradul de dezordine al substanței la 0 K.

Studii efectuate de Debye la temperaturi joase au pus în evidență că la aceste temperaturi, capacitatea calorică este proporțională cu T^3 :

$$T \rightarrow 0 \text{ K} \Rightarrow C_p^{(s)}(T) \rightarrow aT^3 \quad (6.16)$$

și aceasta face posibilă evaluarea integralei \int_0^T din (6.15).

Ex.6.4. Calculul entropiei la presiuni scăzute. Capacitatea calorică a unui solid la 10 K este $0.43 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Care este entropia sa molară la această temperatură?

Rezolvare: se folosește aproximația Debye (6.16); introducând în (6.15) și ținând seama că substanța e solidă, avem $C_p^{(s)}(T) = aT^3$ și:

$$S_m(T) = S_m(0) + \int_0^T \frac{aT^3}{T} dT = S_m(0) + \int_0^T aT^2 dT = S_m(0) + a \cdot \frac{T^3}{3} = S_m(0) + \frac{C_p^{(s)}(T)}{3} \Rightarrow$$

$$S_m(10 \text{ K}) = S_m(0) + 0.14 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Ex.6.5. Pentru metale, există o contribuție a electronilor la capacitatea calorică, aceasta fiind proporțională cu temperatura la temperaturi scăzute. Să se găsească expresia entropiei.

Rezolvare: dacă $C_p^{(s)}(T) = aT$ atunci:

$$S_m(T) = S_m(0) + \int_0^T \frac{aT}{T} dT = S_m(0) + \int_0^T a dT = S_m(0) + a \cdot T = S_m(0) + C_p^{(s)}(T)$$

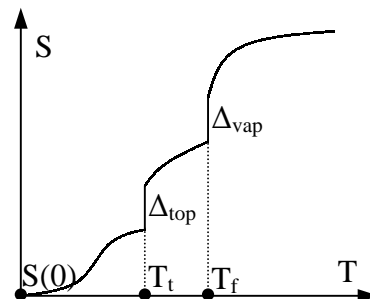


Figura 6.3: Forma dependenței de temperatură a entropiei unei substanțe

Energiile Helmholtz și Gibbs

Am văzut că pentru un sistem în contact termic și mecanic cu mediul său, $dS_{\text{tot}} = dS + dS'$ (6.4). Evoluția tuturor proceselor în sistemul izolat format din sistemul observat și mediul înconjurător este înspre creșterea dezordinii: $dS_{\text{tot}} \geq 0$; egalitatea $dS_{\text{tot}} = 0$ (păstrarea dezordinii totale constante) se petrece pentru procesele reversibile (S - funcție de stare) așa încât:

$$dS \geq -dS' \quad (6.17)$$

Folosind relația (6.10), rezultă $dS' = -dq/T$, așa încât:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (6.18)$$

cu egalitate în cazul proceselor reversibile (6.10). Această expresie se numește *inegalitatea lui Clausius*.³³

Pentru un proces care evoluează la volum constant, $w = 0$ și $dq_v = dU$ și în consecință:

$$T \cdot dS_v \geq dU \quad (6.19)$$

Relația (6.19) exprimă *criteriul pentru transformarea spontană numai prin funcții de stare (U și S) ale sistemului*.

Pentru procese la energie internă constantă ($dU_v = 0$) sau entropie constantă ($dS_v = 0$):

$$dS_{U,v} \geq 0, dU_{S,v} \leq 0 \quad (6.20)$$

De remarcat că egalitatea din relația (6.20) exprimă esența principiului II (sistem izolat, $dU_v = 0$). Inegalitatea (6.20) arată că dacă entropia sistemului dS_v rămâne constantă, atunci trebuie să existe o creștere de entropie în mediu (energia sistemului $U_{S,v}$ scade, se realizează o emisie de energie în mediu sub formă de căldură).

Pentru un proces care evoluează la presiune constantă, $dq_p = dH_p$ și în consecință:

$$T \cdot dS_p \geq dH_p \quad (6.21)$$

Relația (6.21) exprimă *criteriul pentru transformarea spontană numai prin funcții de stare (H și S) ale sistemului*.

Pentru procese la entalpie constantă ($dH_p = 0$) sau entropie constantă ($dS_p = 0$):

$$dS_{H,p} \geq 0, dH_{S,p} \leq 0 \quad (6.22)$$

De remarcat că prima relație din (6.22) arată că entropia sistemului $dS_{H,p}$ trebuie să crească dacă entalpia sa H_p rămâne constantă (nu poate exista nici o variație de entropie în mediu). A doua relație din (6.22) arată că dacă entropia sistemului S_p rămâne constantă, atunci entalpia $H_{S,p}$ trebuie să scadă (există o creștere de entropie în mediu).

Se introduc alte două funcții termodinamice de energie, numite potențiale termodinamice:

$$\text{(Helmholtz)} \quad A = U - TS \quad (6.23)$$

și

$$\text{(Gibbs)} \quad G = H - TS \quad (6.24)$$

În mod uzual A se numește *energie liberă Helmholtz* iar G se numește *entalpie liberă* sau *potențial Gibbs*, ambele fiind funcții de stare.³⁴

La temperatură constantă:

$$dA_T = dU_T - T \cdot dS_T \quad (6.25)$$

$$dG_T = dH_T - T \cdot dS_T \quad (6.26)$$

sau, pentru variații finite:

$$\Delta A_T = \Delta U_T - T \cdot \Delta S_T \quad (6.27)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T \quad (6.28)$$

Introducând (6.25) în (6.19) și (6.28) în (6.21) se obțin alte două *criterii de desfășurare a proceselor spontane*³⁵:

$$dA_{T,v} \leq 0, dG_{T,p} \leq 0 \quad (6.29)$$

De menționat că aceste relații, prin faptul că descriu procese la temperatură și volum constante și respectiv temperatură și presiune constante, reprezintă *cele mai importante concluzii ale termodinamicii pentru chimie*.

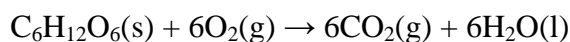
Semnificația energiei libere Helmholtz A (din germanul *arbeit*) e dată de variația acesteia care e egală cu lucrul maxim pe care îl poate efectua un sistem (și A se mai numește și *funcția de lucru maxim*):

$$w_{\max} = \Delta A \quad (6.30)$$

fapt care se poate demonstra ținând cont că lucrul maxim se efectuează într-o transformare reversibilă.

Ex.6.6. Calcularea lucrului disponibil maxim. Prin oxidarea a 1 mol glucoză la dioxid de carbon și apă, la 25°C din măsurători calorimetrice se obține $\Delta U(25^\circ\text{C}) = -2808 \text{ kJ}$ și $\Delta S(25^\circ\text{C}) = 182.4 \text{ JK}^{-1}$. Ce cantitate din această energie poate fi extrasă sub formă de (a) căldură; (b) lucru la presiune constantă?

Rezolvare: reacția chimică este



La presiune constantă $\Delta H_p = q_p$; $\Delta n_g = 6 - 6 = 0$ și presupunând că gazele sunt perfecte $\Delta H_p = \Delta U$ așa încât energia disponibilă sub formă de căldură este 2808 kJ.

Din (6.27), $\Delta A_{298} = \Delta U_{298} - 298 \cdot \Delta S_{298} = -2862 \text{ kJ}$. Se produce un lucru de maxim 2862 kJ.

Se observă că lucrul este mai mare decât căldura, deci sistemul extrage energie din mediu (reducând entropia mediului) și o face disponibilă pentru efectuarea de lucru. Acest aspect este posibil și se datorează formării unui număr mai mare de molecule mai mici dintr-o moleculă mai mare.

Ex.6.7. Să se repete calculul pentru combustia a 1 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$ în aceleași condiții, folosind valorile: $\Delta S_{298} = -140.3 \text{ JK}^{-1}$ și $\Delta_c H_{298}(\text{CH}_4) = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$. R: $[|q| = 890 \text{ kJ}; |w|_{\max} = 845 \text{ kJ}]$.

Ex.6.8. Calcularea energiei Gibbs care însoțește o reacție. Să se calculeze variația de energie Gibbs când 1 mol $N_2O_4(g)$ formează 2 moli de $NO_2(g)$, în condiții standard ($\Delta_r H_{298} = 57.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Variația de entropie care însoțește reacția este $\Delta S_{298} = 4.8 \text{ JK}^{-1}$.

Rezolvare: folosim ecuația (6.28), $\Delta G = 57.2 \text{ kJ} - 298 \cdot 4.8 \text{ kJ} = 55.8 \text{ kJ}$.

Obs. Reacția nu este spontană la 25°C ; în capitolul „cinetică chimică” se va vedea că odată cu creșterea temperaturii reacția devine spontană ($\Delta G < 0$) și că are loc o disociere spontană parțială chiar și la 25°C .

Ex.6.9. Știind că formarea a 1 mol de $Fe_2O_3(s)$ este însoțită de o variație de entropie de -272 JK^{-1} , să se arate că oxidarea fierului la $Fe_2O_3(s)$ la 298 K este spontană ($\Delta_f H_{298} = -660 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). R: [$\Delta G = -578,944 \text{ kJ}$].

Lucrul maxim de neexpansiune se poate obține și pornind de la relația de definiție a energiei interne și entalpiei (4.23) și (4.32):

$$dH = dU + d(pV) = dq + dw + d(pV) \quad (6.31)$$

Pentru o transformare reversibilă, $dw = dw_{\text{rev}}$ și $dq = dq_{\text{rev}} = TdS$ și:

$$dG = TdS + dw_{\text{rev}} + d(pV) - TdS - SdT = dw_{\text{rev}} + d(pV) \quad (6.32)$$

Lucrul dw_{rev} poate consta dintr-un lucru de dilatare $dw_{e,\text{rev}} = -pdV$ (6.10) și un alt fel de lucru, de neexpansiune (trecerea electronilor printr-un circuit sau ridicarea unei greutate) notat cu $dw_{n,\text{rev}}$ și $dw_{\text{rev}} = dw_{e,\text{rev}} + dw_{n,\text{rev}}$.

$$dG = dw_{e,\text{rev}} + dw_{n,\text{rev}} + d(pV) - SdT = -pdV + dw_{n,\text{rev}} + pdV + Vdp - SdT = dw_{n,\text{rev}} + Vdp - SdT$$

Simplificând:

$$dG = dw_{n,\text{rev}} + Vdp - SdT \quad (6.33)$$

Pentru o transformare la presiune și temperatură constante:

$$dG_{T,p} = dw_{n,\text{rev}} \quad (6.34)$$

Procesul fiind reversibil, lucrul e maxim $dw_{n,\text{rev}} = dw_{n,\text{max}}$ și pentru variații finite:

$$\Delta G_{T,p} = W_{n,\text{max}} \quad (6.35)$$

Prin urmare, *lucrul maxim de neexpansiune $W_{n,\text{max}}$ care se poate obține într-un proces la temperatură și presiune constante este dat de valoarea lui ΔG pentru proces*. Acest fapt are numeroase aplicații în evaluarea lucrului electric ce se poate produce în celule electrochimice.

Ex.6.10. Calcularea lucrului maxim de neexpansiune al unei reacții. Ce cantitate de energie este disponibilă pentru susținerea activității musculare și nervoase prin combustia a 1 mol glucoză în condiții standard de presiune la 37°C (temperatura sângelui)? Entropia standard de reacție este 182.4 JK^{-1} . Entalpia de combustie este $-2808 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Rezolvare: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2864 \text{ kJ}$. Lucrul maxim de neexpansiune este 2864 kJ .

Obs. Practic parte din această energie se disipă sub formă de căldură în cadrul proceselor biochimice ce însoțesc transportul și transformarea acestei energii în lucru.

Ex.6.11. Să se repete calculul pentru combustia a 1 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$ la 298 K folosind valorile: $\Delta S_{298} = -140 \text{ JK}^{-1}$ și $\Delta_c H_{298}(\text{CH}_4) = -890 \text{ kJmol}^{-1}$. R: $[|w|_{\text{max}} = 849 \text{ kJ}]$.

La presiune și temperatură standard, pentru o reacție chimică, ecuația (6.26) devine:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \quad (6.36)$$

unde mărimea obținută, $\Delta_r G^0$ se numește *energie Gibbs de reacție*. Ea este diferența între energiile standard de formare ale produșilor și reactanților (G - funcție de stare):

$$\Delta_r G^0 = \sum_{j \in J} \beta_j \Delta_f G^0(\text{P}_j) - \sum_{i \in I} \alpha_i \Delta_f G^0(\text{R}_i), \text{ pentru } \sum_i \alpha_i \text{R}_i \rightarrow \sum_j \beta_j \text{P}_j \quad (6.37)$$

7. O privire matematică asupra principiului II al termodinamicii

Entropia ca funcție de stare

Din formula sa de definiție (6.10) $dS = dq_{rev}/T$ nu rezultă că entropia S este o funcție de stare. Pentru a demonstra acest fapt, trebuie să demonstrăm că (Figura 7.1):

$$\oint_{[\gamma]} \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad (7.1)$$

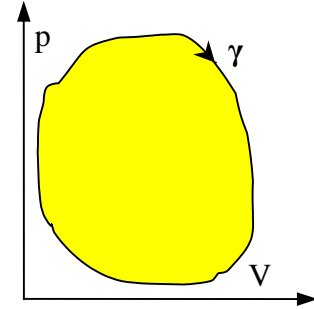


Figura 7.1: Proces reversibil

Fie un ciclu Carnot (Figura 7.2). Căldura cedată (q_c) și absorbită (q_a) se exprimă prin (5.39 și 5.41):

$$q_c = nRT_C \cdot \ln \frac{V_D}{V_C}; \quad q_a = nRT_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (7.2)$$

Variația de entropie pe traseul [ABCD] este:

$$\begin{aligned} \oint_{[ABCD]} \frac{dq_{rev}}{T} &= \int_{[AB]} \frac{dq_{rev}}{T} + \int_{[BC]} \frac{dq_{rev}}{T} + \int_{[CD]} \frac{dq_{rev}}{T} + \int_{[DA]} \frac{dq_{rev}}{T} \\ &= \frac{1}{T_A} \int_{[AB]} dq_{rev} + \int_{[BC]} \frac{0}{T} + \frac{1}{T_C} \int_{[CD]} dq_{rev} + \int_{[DA]} \frac{0}{T} \\ &= \frac{|q_a|}{T_A} - \frac{|q_c|}{T_C} \end{aligned} \quad (7.3)$$

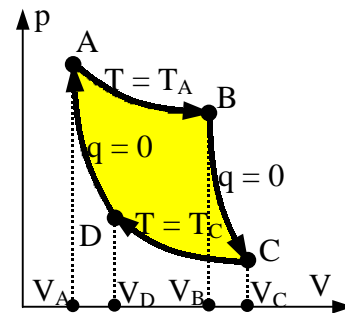


Figura 7.2: Ciclu Carnot

În calculul randamentului unei mașini Carnot (5.45) s-a văzut că $|q_a|/|q_c| = T_A/T_C$ așa încât:

$$\oint_{[ABCD]} \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{|q_a|}{T_A} - \frac{|q_c|}{T_C} = 0 \quad (7.4)$$

Fie acum cazul general al unui proces reversibil. Cum se poate observa din Figura 7.3, acesta poate fi descompus într-o serie de cicluri Carnot³⁶, astfel:

$$\oint_{[\gamma]} \frac{dq_{rev}}{T} = \sum_{\gamma_i} \oint_{[\gamma_i]} \frac{dq_{rev}}{T} = \sum_{\gamma_i} 0 = 0 \quad (7.5)$$

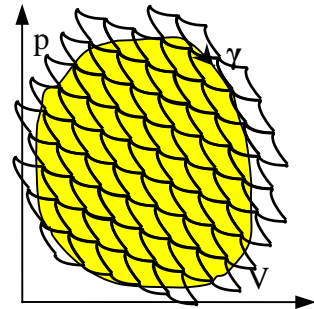


Figura 7.3: Descompunerea unui proces reversibil prin cicluri Carnot

Variația entropiei cu temperatura

Pentru un proces ce urmează calea [AB], ecuația ce exprimă variația entropiei (6.11) este:

$$\Delta S_{AB} = \int_{[AB]} \frac{dq_{rev}}{T} \quad (7.6)$$

și exprimă faptul că valoarea variației entropiei într-un proces oarecare între stările A și B se regăsește efectuând o transformare reversibilă între A și B și măsurând căldura necesară.

Relația (7.6) se poate exprima și astfel:

$$S(T_B) = S(T_A) + \int_{[AB]} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (7.7)$$

Relația (7.7) servește atunci când se cunoaște entropia la una din temperaturi (T_A) și se dorește a se obține entropia la altă temperatură (T_B).

Pentru procese la presiune constantă, $dq_{\text{rev}} = C_p dT$ și:

$$S_p(T_B) = S_p(T_A) + \int_{[AB]} \frac{C_p dT}{T} = S_p(T_A) + \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_p dT}{T} \quad (7.8)$$

iar pentru procese la volum constant $dq_{\text{rev}} = C_v dT$ și:

$$S_v(T_B) = S_v(T_A) + \int_{[AB]} \frac{C_v dT}{T} = S_v(T_A) + \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_v dT}{T} \quad (7.9)$$

Pentru C_p și C_v independente de temperatură:

$$S_p(T_B) = S_p(T_A) + C_p \cdot \ln \frac{T_B}{T_A}; S_v(T_B) = S_v(T_A) + C_v \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (7.10)$$

Ex.7.1. Calcularea variației de entropie. Să se calculeze variația de entropie când argonul la 25°C și 1 atm aflat într-un recipient cu volumul de 500 cm³ se dilată la 1000 cm³ și simultan se încălzește la 100 °C.

Rezolvare: întrucât S este funcție de stare, putem alege drumul cel mai convenabil pentru calculul variației de entropie. Fie $T_1 = 298$ K, $T_2 = 373$ K, $V_1 = 500$ cm³, $V_2 = 1000$ cm³ și $p_1 = 1$ atm. Se poate alege o transformare izotermă $[p_1, V_1, T_1] \rightarrow [p, V_2, T_1]$ urmată de o încălzire izocoră $[p, V_2, T_1] \rightarrow [p_2, V_2, T_2]$. Presupunând că argonul se comportă ca un gaz ideal, pentru primul proces variația de entropie este $\Delta S_T = nR \cdot \ln(V_2/V_1)$ iar pentru al doilea $\Delta S_V = nR \cdot \ln(T_2/T_1)$.

Variația totală de entropie este $\Delta S = \Delta S_T + \Delta S_V = nR \ln(V_2 T_2 / V_1 T_1) = 0.175$ JK⁻¹.

Ex.7.2. Să se calculeze variația de entropie când aceeași probă inițială se comprimă la 50 cm³ și se răcește la -25 °C. R: $[\Delta S = -0.44$ JK⁻¹].

Relația generală dintre C_p și C_v

Se exprimă diferența $C_p - C_v$ pe baza formulei de definiție a capacității calorice la presiune constantă (C_p) (4.37):

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - C_v \quad (7.11)$$

Se poate exprima entalpia prin relația sa de definiție (4.32), $H = U + pV$ și înlocuind în (7.11) se obține:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p - C_v \quad (7.12)$$

Se utilizează relația (5.17), ținând seama că $d(pV)_p = pdV$:

$$C_p - C_v = \alpha \pi_T V + C_v + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p - C_v = \alpha \pi_T V + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.13)$$

Se folosește relația (5.16):

$$C_p - C_v = \alpha \pi_T V + p \cdot V \cdot \alpha = \alpha(p + \pi_T)V \quad (7.14)$$

Se combină principiul I cu al II-lea, pentru a se obține pentru o transformare reversibilă următoarea relație:

$$\begin{aligned} dU &= dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}}; dw_{\text{rev}} = -pdV; dq_{\text{rev}} = TdS \Rightarrow \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned} \quad (7.15)$$

O observație foarte importantă este că valoarea dU este independentă de drum, deci independentă de faptul că transformarea este reversibilă sau nu, așa încât este adevărată pentru orice tip de transformare. Această ecuație se numește *ecuația fundamentală a termodinamicii*.

Așa cum în (5.5) a fost ales $U = U(V, T)$ alegem acum alte două variabile de stare independente care să caracterizeze starea unui sistem, S și V . Exprimăm funcția de stare U în raport cu acestea:

$$U = U(S, V) \quad (7.16)$$

În mod analog cu (5.8) se obține:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (7.17)$$

Prin simpla identificare de coeficienți în ecuațiile diferențiale (7.15) și (7.17) rezultă că la compoziție constantă ($n = \text{const.}$) avem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (7.18)$$

Deoarece U este funcție de stare, putem folosi relația (5.14) aplicată la (7.15) și obținem:

$$(Maxwell) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (7.19)$$

Analog se pot obține și următoarele relații *Maxwell*:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ (Maxwell) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \end{aligned} \quad (7.20)$$

Se calculează π_T definit în (5.9b), împărțind ecuația(7.17) la dV :

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (7.21)$$

Utilizând (7.20b) și (7.21) rezultă:

$$\pi_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \Rightarrow p + \pi_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (7.22)$$

Ecuația (7.22) este o *ecuație termodinamică de stare* (exprimă pe π_T în funcție de p și T); se aplică la orice substanță și în orice fază.

Substituind (7.22) în (7.14) și apoi din (5.21a) rezultă *expresia termodinamică*:

$$C_p - C_v = \alpha(p + \pi_T)V = \alpha VT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T} \quad (7.23)$$

Expresia (7.23) este universal valabilă pentru orice substanță. Rămâne să verificăm că ea se aplică și la gazul ideal. În capitolul 5, s-a calculat $\alpha = 1/T$ pentru gazul ideal în Ex.5.6. iar din relația (5.24) s-a calculat $\kappa_T = 1/p$. Introduse în (7.23),rezultă:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T} = \alpha^2 \cdot VT \cdot \frac{1}{\kappa_T} = \left(\frac{1}{T} \right)^2 \cdot VT \cdot p = \frac{pV}{T} = nR \quad (7.24)$$

s-a regăsit relația Robert-Mayer³⁷ (4.41).

Ex.7.3. Evaluarea diferenței dintre C_p și C_v . Să se calculeze diferența dintre $C_{p,m}$ și $C_{v,m}$ pentru tetraclorometan (CCl_4) la 25 °C pentru care $C_{p,m} = 132 \text{ JKmol}^{-1}$. La această temperatură densitatea sa ρ este de 1.59 gcm^{-3} , coeficientul de dilatare α este $1.24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ iar cel de compresibilitate izotermă κ_T este $9.05 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$.

Rezolvare: se exprimă volumul molar V_m prin $V_m = M/\rho$.

Se calculează $\alpha^2 TM/\rho\kappa_T = 49.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Din valoarea $C_{p,m}$ se poate observa că diferența $C_{p,m} - C_{v,m}$ reprezintă 38% din $C_{p,m}$.

Ex.7.4. Să se calculeze $C_{p,m} - C_{v,m}$ pentru C_6H_6 ($\rho = 0.88 \text{ gcm}^{-3}$, $\alpha = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\kappa_T = 9.2 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$. R: [$45 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$].

Principiul III al termodinamicii

La $T = 0$ toată mișcarea termică este înghețată și într-un cristal perfect toate particulele sunt dispuse într-o aranjare uniformă, regulată. Absența dezordinii spațiale și mișcării termice face ca $S = 0$. Acest fapt este în acord cu formula Boltzmann (6.3), întrucât dacă $W = 1$ atunci $S = 0$. Chiar dacă $S \neq 0$ la $T = 0$, pentru o fază F a unei substanțe entropia sa $S_F(T)$ tinde la valoarea sa minimă, $S_F(0)$ așa cum se poate observa și din ecuația (6.15) sau (6.16):

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p^{(F)}(\tau)}{\tau} d\tau; C_p^{(F)}(\tau) \xrightarrow{\tau \rightarrow 0} a \cdot \tau^3; S(T) \rightarrow S(0) + \frac{aT^3}{3} \quad (7.25)$$

Acest fapt se poate exprima prin *teorema calorică a lui Nernst*:

$$(Nernst) \quad \Delta S \rightarrow 0 \text{ când } T \rightarrow 0 \quad (7.26)$$

adică variația de entropie care însoțește orice transformare fizică sau chimică tinde la 0 când entropia tinde la 0.

Formula Boltzmann (6.3) și teorema Nernst (7.26) pun bazele pentru *formularea Principiului III*³⁸:

$$(Principiul III) \quad \begin{array}{l} \text{Dacă entropia } S \text{ a fiecărui element în starea sa} \\ \text{cea mai stabilă la } T = 0 \text{ se ia } 0, \\ \text{atunci orice substanță are } S \geq 0 \text{ și } S = 0 \text{ pentru} \\ \text{substanțele perfect cristaline (inclusiv compușii).} \end{array} \quad (7.27)$$

De notat că valoarea $S = 0$ este aleasă convențional.

Potențialul chimic

Potențialul chimic μ al unei substanțe oarecare se definește ca fiind:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} \quad (7.28)$$

și arată modul în care variază energia Gibbs a unui sistem la adăugarea de substanță.

Pentru o substanță pură, $G = n \cdot G_m$ și

$$\mu = \left(\frac{\partial (nG_m)}{\partial n} \right)_{p,T} = G_m \quad (7.29)$$

adică pentru substanțele pure potențialul chimic este același cu energia molară Gibbs G_m .

Ex.7.5. Care este variația potențialului chimic al unui lichid pur când se evaporă la punctul său de fierbere? Rezolvare: $d\mu = dG_m = (\partial G_m / \partial n) dn = 0 \cdot dn = 0$.

Ex.7.6. Calcularea variației potențialului chimic. Să se calculeze variația potențialului chimic pentru evaporarea apei la 1 bar și 25 °C. Se dau $\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, g) = -228.57 \text{ kJmol}^{-1}$ și $\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -237.13 \text{ kJmol}^{-1}$.

Rezolvare: se consideră transformarea $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$. Folosind (9.38), $\Delta G_m = \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, l) = 8.56 \text{ kJmol}^{-1} = \mu_g^0(\text{H}_2\text{O}) - \mu_l^0(\text{H}_2\text{O})$.

Observație: Rezultatul este în concordanță cu observația experimentală că vaporii de apă sunt mai activi chimic decât apa lichidă: $\mu_g^0(\text{H}_2\text{O}) - \mu_l^0(\text{H}_2\text{O}) > 0$.

Diferențiind acum G (6.24) și H (4.32) și ținând seama de (7.15) obținem³⁹:

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ dH &= dU + pdV + Vdp \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned} \quad (7.30)$$

unde (7.30c) este adevărată în absența lucrului de neexpansiune $w_{n,rev}$.

În aceeași ipoteză, urmează:

$$dG = Vdp - SdT \quad (7.31)$$

Dacă considerăm $G = G(p,T)$ atunci (G funcție de stare):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (7.32)$$

Fie un sistem deschis (poate varia compoziția) în care avem un amestec binar (1,2).

Expresia lui dG este dată de:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} \cdot dn_2 \quad (7.33)$$

Ținând seama de (7.32b) și (7.32c), precum și de (7.28), pentru n_1 și n_2 , avem:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (7.34)$$

La cazul general, cu J componenți, ecuația (7.34) devine:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (7.35)$$

Aceasta este *ecuația fundamentală a termodinamicii chimice*.⁴⁰

La presiune și temperatură constante:

$$dG_{p,T} = \sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (7.36)$$

Dacă se pleacă de la relațiile (7.30) și ecuația (7.35) se mai obține:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (7.37)$$

care reprezintă generalizarea ecuației fundamentale a termodinamicii (7.15) precum și:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{j \in J} \mu_j dn_j; \quad dA = -pdV - SdT + \sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (7.38)$$

Relațiile (7.35), (7.37) și (7.38) exprimă dependența funcțiilor de stare U , H , A și G de compoziție.

8. Dinamica și echilibrul tranzițiilor de fază

Diagrame de fază

Cele mai simple aplicații ale termodinamicii la sisteme importante din punct de vedere chimic sunt tratarea tranzițiilor de fază pe care le suferă substanțele pure. Se va arăta că o diagramă de fază este un grafic al domeniilor de presiune și temperatură în care faza unei substanțe este cea mai stabilă (adică are energia *Gibbs* minimă).

Reamintim că sensul proceselor spontane decurge din tendința sistemului și a mediului său de a se transforma în sensul unei entropii *totale* mai mari.

O *fază* a unei substanțe este o formă de materie complet uniformă atât în compoziție cât și în starea fizică. Avem fază solidă, lichidă, gazoasă, dar avem și diferite faze solide (fosforul alb și fosforul roșu, diamantul și grafitul).

O *tranziție de fază* este conversia spontană a unei faze în alta și are loc la o temperatură caracteristică pentru o presiune dată. Astfel, gheața este faza stabilă a apei sub 0°C iar peste 0°C lichidul este mai stabil. Aceasta arată că *potențialul chimic* al gheții este mai mic decât cel al apei lichide și notăm: $\mu(s) < \mu(l)$ la $t^\circ\text{C} < 0^\circ\text{C}$ și $\mu(s) > \mu(l)$ la $t^\circ\text{C} > 0^\circ\text{C}$.

Temperatura de tranziție este temperatura la care cele două potențiale chimice corespund:

$$\mu(s) = \mu(l), t_{\text{tranziție}} \quad (8.1)$$

Figura 8.1 reprezintă dependența schematică de temperatură a potențialului chimic al fazelor solidă, lichidă și gazoasă ale unei substanțe. În practică liniile sunt curbe. Faza cu potențialul chimic cel mai mic la o temperatură este faza cea mai stabilă la acea temperatură. Temperaturile de tranziție, adică temperaturile de topire și de fierbere sunt temperaturile la care potențialele chimice sunt egale.

La temperaturi și presiuni normale potențialul chimic al grafitului este mai mic decât al diamantului, deci există o tendință termodinamică de conversie a diamantului în grafit.

Pentru ca această tranziție să se producă, atomii de C trebuie să-și schimbe locurile, proces extrem de lent într-un solid, cu excepția temperaturilor ridicate. Viteza atingerii echilibrului este o problemă de *cinetică*.

Fazele instabile termodinamic, dar care persistă pentru că tranziția este împiedicată cinetic se numesc *faze metastabile*.

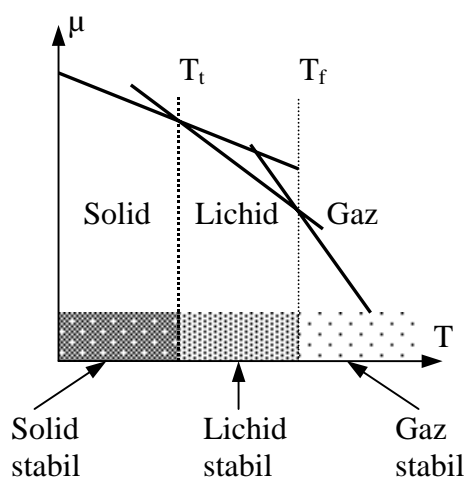


Figura 8.1: Dependența potențialului chimic de temperatură în cele 3 faze

Diagrama de fază a unei substanțe indică regiunile de presiune și temperatură în care diferitele faze sunt stabile termodinamic.⁴¹

Frontierele între regiuni, *frontierele de fază*, arată valorile p și T la care două faze coexistă în echilibru. *Frontiera de faze lichid-vapori* este o curbă a presiunii de vapori a lichidului în funcție de temperatură. *Frontiera de faze solid-vapori* este o curbă a presiunii de vapori la sublimare în funcție de temperatură.

În Figura 8.2 se prezintă o diagramă de fază; sunt indicate regiunile de presiune și temperatură la care este stabil solidul, lichidul și/sau gazul.

Presiunea vaporilor în echilibru cu faza sa condensată la o temperatură specificată se numește presiune de vapori a substanței la acea temperatură.

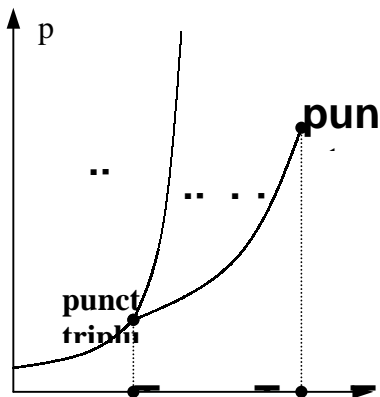


Figura 8.2: Schema unei diagrame de fază

Fie un lichid sau solid închis într-un recipient. Acesta se află în echilibru cu vaporii săi din recipient.

Figura 8.3 arată evoluția densității fazei de vapori cu creșterea presiunii. Scăderea cantității de fază condensată este rezultatul transformării acesteia în vapori.

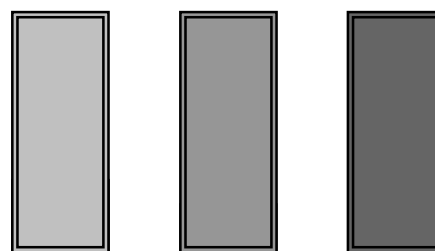


Figura 8.3: Evoluția unui sistem închis către starea critică

Condiția de evaporare *liberă* (în atmosferă sau în sistem controlat) se numește fierbere. Temperatura la care presiunea de vapori a unui lichid este egală cu presiunea externă se numește *temperatură de fierbere* (la acea presiune).

Pentru cazul special al presiunii de 1 atm se numește *punct de fierbere* T_f . Dacă fenomenul are loc la 1 bar atunci se numește punct de fierbere standard.

Punctul normal de fierbere al apei este de 100°C iar punctul său standard de fierbere este de 99.6°C.

Când un lichid se încălzește într-un vas închis, ca în figura anterioară, nu are loc fierbere, doar evaporare. În același timp, densitatea lichidului scade ca urmare a dilatării sale. Se ajunge la un stadiu în care presiunea vaporilor este egală cu cea a lichidului rămas și suprafața între cele două faze dispare. Această temperatură se numește *temperatură critică* T_c pe care am întâlnit-o și la gazele reale. Presiunea de vapori corespunzătoare se numește *presiune critică* p_c .

În mod analog, temperatura la care, sub o presiune dată, lichidul și solidul coexistă în echilibru se numește *temperatură de topire*. Întrucât o substanță se topește la exact aceeași temperatură la care se solidifică, temperatura de topire este aceeași cu *temperatura de solidificare*.

Temperatura de solidificare la presiunea de 1 atm = *punct normal de solidificare* T_t .

Temperatura de solidificare la presiunea de 1 bar = *punct standard de solidificare*.

Există un set de condiții în care toate cele trei faze coexistă simultan în echilibru. Acesta reprezintă *punctul triplu*. Localizarea punctului triplu al unei substanțe pure este în afara controlului nostru. Punctul triplu al apei este situat la 273.16K și 611 Pa iar cele trei faze ale apei nu mai coexistă în echilibru la nici o altă pereche de presiune și temperatură.

Pe această *invarianță* a punctului triplu se bazează folosirea sa în definirea scalei termodinamice de temperatură.

Diagrama de fază a apei

Observații referitoare diagramei de fază a apei (Figura 8.4):

1. Linia solid-lichid arată că sunt necesare presiuni enorme pentru a produce modificări semnificative.

2. Linia are o pantă negativă până la 2 kbar – temperatura de topire scade cu creșterea presiunii.

3. Motivul pentru această comportare neobișnuită este scăderea de volum care are loc la topire și deci creșterea presiunii favorizează trecerea solidului în lichid.

4. Scăderea de volum este datorată structurii moleculare foarte

afânate a gheții: moleculele sunt menținute la distanță (ca și împreună) prin legăturile de hidrogen dintre ele. Structura se distruge parțial la topire și lichidul este mai dens decât solidul.

5. La presiuni mari, devin stabile diferite forme de gheață, întrucât legăturile dintre molecule sunt modificate de tensiune.

6. Unele dintre aceste faze se topesc la temperaturi ridicate (numite gheață 1, gheață 2, gheață 3, gheață 5, gheață 6).

7. Gheața 4 a fost reconsiderată ca o altă fază lichidă, numită poliapă.

8. Gheața 7 se topește la 100°C, dar există numai peste 25kbar.

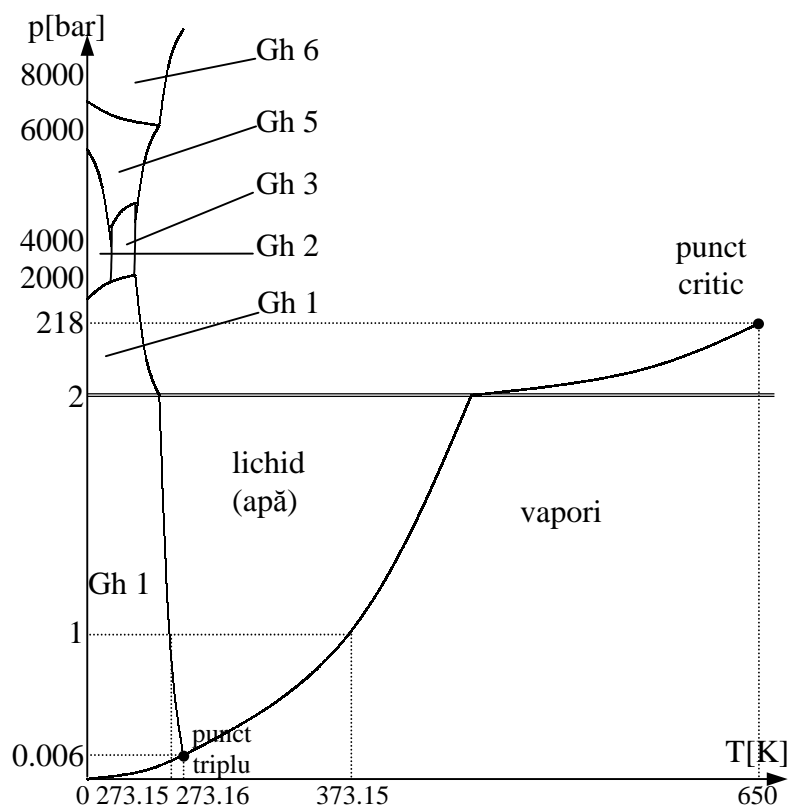


Figura 8.4: Diagrama de fază a apei

9. Mai există încă 5 puncte triple în diagramă în afară de cel în care coexistă gheața cu lichidul și vaporii. Fiecare are loc însă la presiuni și temperaturi fixe, bine definite.

Diagrama de fază a dioxidului de carbon

Diagrama de fază a dioxidului de carbon^{42,43} este prezentată în Figura 8.5. Valorile pentru temperaturile și presiunile caracteristice pentru CO₂ sunt:

$T_f = 194.7\text{K}$; $T_3 = 216.8\text{K}$; $T_c = 304.2\text{K}$; $p_t = 1\text{atm}$; $p_3 = 5.11\text{atm}$; $p(298\text{K}, l+g) = 67\text{atm}$; $p_c = 72.8\text{atm}$.

unde: $p(298\text{K}, l+g)$ este presiunea corespunzătoare echilibrului fazelor lichidă și gazoasă la 298 K. Această presiune servește la calculele de rezistență ale buteliilor de dioxid de carbon.

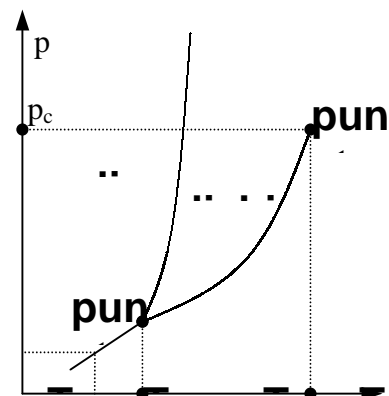


Figura 8.5: Diagrama de fază a CO₂

Dioxidul de carbon supercritic ($p > p_c$ și $T > T_c$) folosește ca fază mobilă în cromatografia cu fluid supercritic; se separă astfel lipide și fosfolipide din amestec, alcani, alchene și arene din uleiuri combustibile. Cu același dioxid de carbon supercritic se extrage cofeina din boabele de cafea verde, în procesul tehnologic de decofeinizare.

Diagrama de fază a carbonului

În Figura 8.6 se prezintă schematic diagrama de faze a carbonului. Cum se poate observa, lipsesc din aceasta faza solidă fulerenă (C₆₀) și faza gazoasă. Motivul este dificultatea obținerii datelor pentru aceste faze. Se observă temperaturile și presiunile foarte mari la care se obține forma lichidă. Se observă modalitatea de transformare spontană a grafitului în diamant, și anume asigurarea condițiilor de presiune și temperatură peste curba de tranziție de fază. Viteza de transformare este însă mică și devine semnificativă doar în apropierea punctului triplu. Din acest motiv, la fabricarea industrială a diamantului se folosesc catalizatori metalici (Ni topit) sau controlul cinetic al reacției de descompunere a CH₄.

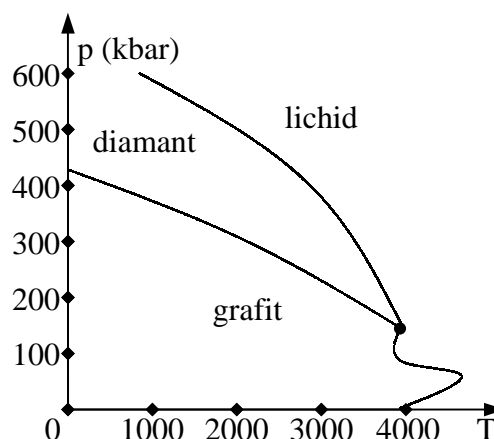


Figura 8.6: Diagrama de fază a carbonului

Stabilitatea fazelor și tranziții de fază

Dintre toate fazele unei substanțe, cea mai stabilă este faza cu potențialul chimic cel mai mic. Fie un proces de tranziție de fază ca cel reprezentat în Figura 8.7.⁴⁴ Fie n_1 numărul de moli din faza F_1 și n_2 numărul de moli din faza F_2 . Dacă potențialele chimice ale celor două faze sunt μ_1 și μ_2 atunci energiile Gibbs ale celor două faze și ale sistemului sunt:

$$G_1 = \mu_1 \cdot n_1, G_2 = \mu_2 \cdot n_2, G = G_1 + G_2 = \mu_1 \cdot n_1 + \mu_2 \cdot n_2 \quad (8.2)$$

Dacă o cantitate de substanță dn trece din faza F_1 în faza F_2 , atunci:

$$dG_1 = -\mu_1 \cdot dn, dG_2 = \mu_2 \cdot dn, dG = dG_1 + dG_2 = dn \cdot (\mu_2 - \mu_1) \quad (8.3)$$

Pentru un sistem izolat: $dG = d(H - TS) = 0$. Deoarece dn și $(\mu_2 - \mu_1)$ sunt variabile independente, trebuie ca la echilibru:

$$dn = 0; \mu_2 - \mu_1 = 0 \quad (8.4)$$

La echilibru potențialele chimice ale celor două faze coincid: $\mu_2 = \mu_1$.

La echilibru, potențialul chimic al unei substanțe este același în toată proba, indiferent de numărul fazelor prezente.

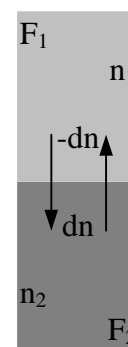


Figura 8.7: Echilibru de faze

Deplasarea echilibrului de faze

Dependența de temperatură a energiei Gibbs la presiune constantă este:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (8.5)$$

așa încât pentru o substanță pură se poate scrie $G = \mu \cdot n$ și:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{n} \quad (8.6)$$

Relația (8.6) exprimă dependența potențialului chimic de temperatură la presiune constantă. Ea arată că odată cu creșterea temperaturii ($S > 0$), potențialul chimic scade.

După cum s-a discutat anterior, panta fazei lichide este mai abruptă decât panta fazei solide și mai puțin abruptă decât panta fazei gazoase (Figura 8.8). În mod similar cu (8.5) și (8.6), avem:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{n} \quad (8.7)$$

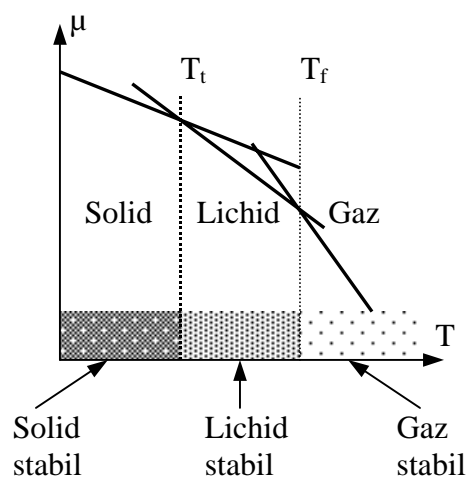


Figura 8.8: Potențial chimic vs fază și temperatură

Relația (8.7) exprimă dependența potențialului chimic de presiune la temperatură constantă. Ea arată că odată cu creșterea presiunii (volumul $V > 0$), potențialul chimic crește. În majoritatea cazurilor (cu excepția apei) $V(s) < V(l)$ și deci potențialul chimic variază mai rapid în fază lichidă decât solidă. La fel, $V(l) < V(g)$ și potențialul chimic variază mai rapid în fază gazoasă decât lichidă (Figura 8.9).

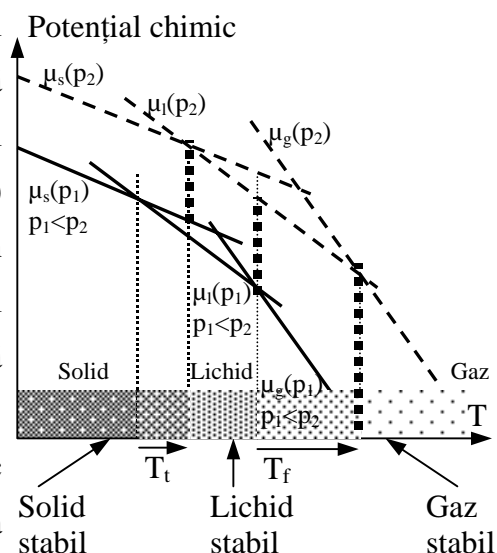


Figura 8.9: Potențial chimic vs fază, presiune și temperatură

Ex.8.1. Să se calculeze efectul asupra potențialului chimic la creșterea presiunii de la 1 bar la 2 bar asupra gheții și a apei la 0°C. Densitatea gheții este de $0.917 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, iar aceea a apei lichide este de $0.999 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ în aceste condiții.

Rezolvare: Din ec. (8.7), la diferențe finite, $\Delta\mu = \frac{V}{n} \cdot \Delta p = V_m \cdot \Delta p$. Volumul molar V_m se obține din masa molară M și densitate: $V_m = M/\rho$.

Rezultă:

$$V_m(\text{H}_2\text{O},s) = M/\rho_s; V_m(\text{H}_2\text{O},l) = M/\rho_l; \Delta\mu(\text{H}_2\text{O},s) = \Delta p \cdot M/\rho_s; \Delta\mu(\text{H}_2\text{O},l) = \Delta p \cdot M/\rho_l$$

În urma calculului: $\Delta\mu(\text{H}_2\text{O},s) = 1.97 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta\mu(\text{H}_2\text{O},l) = 1.80 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Se observă că potențialul chimic al apei variază mai puțin decât cel al gheții și dacă la presiunea de 1 bar ele sunt în echilibru atunci cu creșterea presiunii la 2 bar va exista o tendință de topire a gheții. Cantitatea topită va corespunde lucrului mecanic transmis sistemului pentru creșterea de presiune de la 1 bar la 2 bar.

Ex.8.2. Să se calculeze efectul asupra potențialului chimic la creșterea de presiune cu 1 bar asupra unui lichid și a unui solid cu masa molară de 44 g/mol, care sunt în echilibru, cu densitățile de $2.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ și respectiv $2.50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Rezolvare: se aplică aceleași formule de calcul.

R.: $\Delta\mu(X,l) = 1.87 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta\mu(X,s) = 1.76 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; se formează solidul.

Curbele de echilibru între faze

Fie două faze F_1 și F_2 ale unei substanțe pure în echilibru la o presiune și temperatură date. Atunci $\mu(F_1,p,T) = \mu(F_2,p,T)$. Fie acum o variație infinitezimală a lui p și a lui T astfel încât cele două faze să rămână în echilibru (în acest caz deplasarea se face pe drumul descris de curba de echilibru de faze). De aici rezultă că: $d\mu(F_1,p,T) = d\mu(F_2,p,T)$.

Folosind ecuațiile (8.6) și (8.7), diferențiala totală a lui μ se poate scrie:

$$d\mu = d\mu_p + d\mu_T = -S_m \cdot dT + V_m \cdot dp \quad (8.8)$$

Dacă scriem această ecuație pentru cele două faze, și egalăm, obținem:

$$d\mu(F_1) = -S_m(F_1)dT + V_m(F_1)dp = -S_m(F_2)dT + V_m(F_2)dp = d\mu(F_2) \quad (8.9)$$

de unde rezultă *ecuația Clapeyron*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(F_2) - S_m(F_1)}{V_m(F_2) - V_m(F_1)} = \frac{\Delta S_m(F_1, F_2)}{\Delta V_m(F_1, F_2)} \quad (8.10)$$

Echilibrul solid - lichid

De la studiul principiului I și II se știe că topirea este însoțită de o variație molară de entalpie $\Delta_{top}H$ și de o variație de entropie $\Delta_{top}H/T$. Introducem în (8.10) și obținem:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{top}H}{T\Delta_{top}V} \quad (8.11)$$

Entalpia de topire este pozitivă (excepție doar ^3He); variația de volum este pozitivă și mică (excepție H_2O). Pe un interval suficient de mic, $\Delta_{top}H/\Delta_{top}V$ nu variază semnificativ și integrând obținem *ecuația lui James Thompson*:

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{top}H}{\Delta_{top}V} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (8.12)$$

Pentru variații mici ale temperaturii, logaritmul se aproximează prin $(T_2 - T_1)/T_1$:

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{top}H}{T_1\Delta_{top}V} \cdot (T_2 - T_1) \quad (8.13)$$

Ex.8.3. Să se construiască curba de echilibru gheață – lichid pentru apă la temperaturi între -1°C și 0°C dacă $\Delta_{top}H(\text{H}_2\text{O}) = 6.008 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ și $\Delta_{top}V(\text{H}_2\text{O}) = -1.7 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

Rezolvare: $p = 1 - 3.53\cdot 10^4 \cdot \ln(T/273.15\text{K})$. Pentru grafic luăm câteva valori:

t(°C)	-1.0	-0.8	-0.6	-0.4	-0.2	0.0
p(bar)	130	105	79	53	27	1.0

Ex.8.4. Pentru cazul din Ex.8.3., să se calculeze temperatura de topire a gheții la 1.5 kbar.

Rezolvare: se rescrie ecuația obținută în Ex.8.3. cu temperatura în funcție de presiune:

$$T = 273.15 \cdot e^{\frac{1-p}{3.53\cdot 10^4}} = 262\text{K} = -11^\circ\text{C}.$$

Echilibrul lichid-vapori

Analog cu (8.11) se obține:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta_{vap}V} \quad (8.14)$$

unde dp/dT este pozitiv, dar mult mai mic decât pentru echilibrul solid-lichid.

În acest caz, parametrul relativ constant este $\Delta_{vap}S = \Delta_{vap}H/T \approx 85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ și se numește *constanta lui Trouton*, c_T :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_T}{\Delta_{\text{vap}} V} \quad (8.15)$$

De asemenea, $\Delta_{\text{vap}} V$ se poate aproxima prin $V_m(\text{g})$ ($V_m(\text{l}) \ll V_m(\text{g})$).

Ex.8.5. Să se calculeze creșterea punctului de fierbere la o substanță aflată la temperatura camerei ($t = 25^\circ\text{C}$) și presiune normală ($p = 1 \text{ atm}$).

Rezolvare: volumul molar V_m al unui gaz ideal în condițiile date (se calculează din volumul molar în condiții normale) este $\sim 25 \text{ l/mol}$.

Se calculează dp/dT din (8.15), și se obține $0.034 \text{ atm}\cdot\text{K}^{-1}$; $dT/dp = 30 \text{ K atm}^{-1}$. Pentru $\Delta p = 0.1 \text{ atm} \Rightarrow \Delta T = 3 \text{ K}$.

Ex.8.6. Să se calculeze dT/dp pentru apă la *punctul normal de fierbere*.

Rezolvare: $V_m(\text{g}) = RT/p \Rightarrow dT/dp = p/RTc_T = 28 \text{ K}\cdot\text{atm}^{-1}$.

Cele două aproximații folosite în cazul echilibrului lichid/gaz, transformă ecuația exactă Clapeyron în *ecuația aproximativă Clausius-Clapeyron*:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} \quad (8.16)$$

care se poate integra presupunând $\Delta_{\text{vap}} H$ independentă de temperatură.

$$p_2 = p_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (8.17)$$

Observație: Ecuațiile (8.15-8.17) nu se aplică peste temperatura critică T_c unde lichidul nu există.

Ex.8.7. Să se construiască curba presiunii de vapori a apei între -5°C și 100°C folosind două aproximații: una la 273 K și temperaturi apropiate ($\Delta_{\text{vap}} H(6.11 \text{ mbar}) = 45.05 \text{ kJ mol}^{-1}$) și alta la 373 K și temperaturi apropiate ($\Delta_{\text{vap}} H(1.01 \text{ barr}) = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Rezolvare: Folosim prima aproximație pentru valori ale temperaturii de la -5°C la 47°C și a doua aproximație pentru valori de la 48°C la 100°C :

$$p = 6.11 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{45.05 \cdot 10^3}{8.31451} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273}\right)\right), p = 1.01 \cdot \exp\left(-\frac{40.66 \cdot 10^3}{8.31451} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)\right)$$

Se înlocuiesc valorile și se întocmește tabelul 8.1.

Tabelul 8.1: Valori calculate ale presiunii funcție de temperatură la presiunea de vapori a apei

t(°C)	-5	0	5	10	20	30	70	80	90	100
p(atm)	0.004	0.006	0.009	0.012	0.024	0.044	0.32	0.48	0.70	1.00

Ex.8.8. Folosind ecuația (8.17) și valorile din Ex.8.7. să se calculeze *punctul de fierbere standard* al apei din punctul său normal de fierbere. R.: $[99.6^\circ\text{C}]$.

Echilibrul solid-vapori

Analog cu (8.14-8.17) se obține:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{RT^2}, p_2 = p_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (8.18)$$

Ex.8.9. Să se construiască curba de echilibru gheață-vapori pe domeniul (-10°C, +5°C) știind că la 273K, $\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = +45.05 \text{ kJmol}^{-1}$ și $\Delta_{\text{top}}H(\text{H}_2\text{O}) = +6.01 \text{ kJmol}^{-1}$. Se va lua ca punct de pornire punctul triplu ($p_3 = 6.11 \text{ mbar}$).

Rezolvare: se folosește $\Delta_{\text{sub}}H(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{top}}H(\text{H}_2\text{O})$. Rezultă:

Tabelul 8.2: Valori calculate ale presiunii funcție de temperatură la presiunea de vapori a apei

t(°C)	-10	-5	0	5
p(atm)	0.003	0.004	0.006	0.09

Faze, componenți și grade de libertate

Numărul de faze al unui sistem îl notăm cu P.

Sisteme formate dintr-o singură fază ($P = 1$) sunt: un gaz sau un amestec gazos, un cristal, două lichide total miscibile, gheața, o bucată întreagă de material solid sau fărâmițată în bucăți mai mici.

Sisteme cu două faze ($P = 2$) sunt: gheața cu apă, staniu topit în amestec cu staniu solid.

Sisteme cu mai multe faze: carbonatul de calciu în descompunere termică ($P = 3$: $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$).

Un aliaj a două metale este monofazic ($P = 1$) dacă metalele sunt miscibile și bifazic ($P = 2$) dacă metalele sunt nemiscibile.

Un *constituent* al unui sistem este o specie chimică (ion sau moleculă) prezentă în acesta. Un amestec de etanol+apă are doi constituenți.

Un *component* al unui sistem este un constituent chimic independent al sistemului.

Numărul de componenți C este numărul minim de specii independente necesare pentru a defini compoziția *tuturor fazelor* existente în sistem. De aici rezultă că dacă nu au loc reacții chimice, numărul de componenți este egal cu numărul de constituenți.

În cazul $\text{CaCO}_3(\text{F1,s})$, $\text{CaO}(\text{F2,s})$, $\text{CO}_2(\text{F3,g})$ avem 3 constituenți și 2 componenți (CaO și CO_2).

Ex.8.10. Câți componenți sunt prezenți într-un sistem în care are loc descompunerea termică a clorurii de amoniu?

Rezolvare: descompunerea decurge după reacția: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{F1,s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{F2,g}) + \text{HCl}(\text{F3,g})$

Deoarece în ambele faze NH_3 și HCl au raport stoichiometric 1:1, constituția fiecărei faze poate fi definită de un singur component ($\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$). Există deci un singur component ($C = 1$) în sistem.

Ex.8.11. Să se stabilească numărul de componenți din următoarele sisteme:

(a) apa în condițiile în care e posibilă ionizarea sa ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$);

(b) soluție apoasă de acid acetic; (c) carbonat de magneziu în echilibru cu CO_2 .

R.: (a):1, (b):2, (c):2.

Varianța F a unui sistem este dată de numărul de variabile intensive care pot varia independent fără a perturba numărul de faze în echilibru.

Într-un sistem monocomponent monofazic ($C = 1, P = 1$) presiunea și temperatura pot fi variate independent fără a schimba numărul de faze $\Rightarrow F = 2$. Un astfel de sistem este bivariant (are 2 grade de libertate).

Dacă două faze sunt în echilibru atunci la o variație de temperatură este necesară o variație dată de curba de tranziție de fază pentru a păstra echilibrul fazelor, deci $F = 1$.

Evident, punctul triplu are $F = 0$.

Legea fazelor

Legea fazelor exprimă relația generală între varianța F , numărul de componenți C și numărul de faze la echilibru P (Figura 8.10), stabilită de Gibbs:

$$F = C - P + 2 \quad (8.19)$$

Demonstrație: Fie Q numărul de variabile intensive independente care descriu starea unei faze. Starea fizică se descrie prin doi parametri (de obicei presiunea p și temperatura T). Starea chimică se descrie prin $(C-1)$ componenți (de obicei fracțiile molare):

$$x_1 + x_2 + \dots + x_{c-1} + x_c = 1; \text{ C-1 variabile independente} \quad (8.20)$$

Pentru o fază, $Q = 2 + (C-1)$. Pentru P faze (presiunea și temperatura este aceeași la echilibru), $Q = 2 + P(C-1)$. Nu toate aceste variabile sunt independente; la echilibru avem același potențial chimic în toate fazele pentru toți componenții:

$$\mu(F_1, C_i) = \dots = \mu(F_P, C_i), \quad i = 1 \dots C \quad (8.21)$$

deci $(P-1)C$ ecuații. De aici:

$$F = Q - (P - 1)C = 2 + (C - 1)P - (P - 1)C = 2 + C - P$$

Sisteme monocomponente ($C = 1$): legea fazelor (8.19) este $F = 3 - P$

Cum varianța F este un număr nenegativ $F \geq 0 \Rightarrow P \leq 3$: există cel mult 3 faze în echilibru.

Sisteme cu doi componenți ($C = 2$): legea fazelor (8.19) este $F = 4 - P$; variabilele observabile sunt $p, T, x_1(F_1), x_1(F_2), x_2(F_1), x_2(F_2)$; independente pot fi doar 4; acestea pot fi $p, T, x_1(F_1), x_1(F_2)$ deoarece $x_1 + x_2 = 1$.

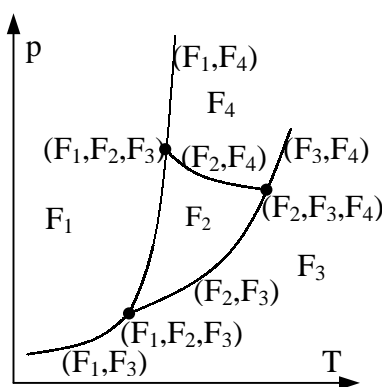


Figura 8.10: Faze într-o diagramă de fază

Sisteme cu trei componenți (C = 3)

Legea fazelor este: $F = 5 - P$, deci variația maximă este 4. Pentru T și p constante, rămân 2 grade de libertate, ce reprezintă fracțiile molare a 2 componenți. Un mod de reprezentare a variației echilibrului de fază cu compoziția unui sistem ternar este folosirea unei diagrame Snyder, ca în Figura 8.11. Frațiile molare ale celor 3 componenți satisfac relația: $x_A + x_B + x_C = 1$.

Fiecare din laturile triunghiului reprezintă compoziția unui amestec binar, în timp ce interiorul triunghiului definește amestecuri ternare. Punctul marcat pe Figura 8.11 reprezintă un amestec ternar în care $x_A = 0.2$, $x_B = 0.4$ și $x_C = 0.4$.

Ex.8.12. Să se marcheze și apoi să se unească printr-o curbă următoarele puncte obținute experimental pentru miscibilitatea a 3 lichide A, B, și C, (x_A, x_B, x_C):

(.0, .0, 1.), (.1, .2, .7), (.2, .3, .5), (.3, .3, .4, .3), (.4, .5, .1), (.5, .5, .0).

Rezolvare: diagrama obținută are forma din Figura 8.12.

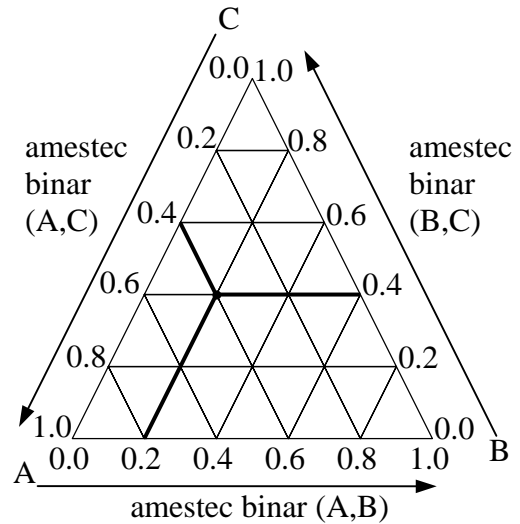


Figura 8.11: Triunghiul Snyder pentru amestecuri ternare

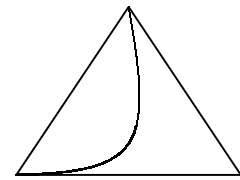


Figura 8.12: Curbă de miscibilitate în Δ Snyder

Legea lui Raoult

Legea lui Raoult⁴⁵ descrie legătura între presiunile parțiale de vapori a unei soluții ideale. Fie F_1 o fază de vapori și F_2 o fază lichidă (Figura 8.13).

Atunci:

$$p_1(F_1) = x_1(F_2) \cdot p_{01}, \quad p_2(F_2) = x_2(F_2) \cdot p_{02},$$

$$p = p_1(F_1) + p_2(F_1) = p_{02} + (p_{01} - p_{02}) \cdot x_1(F_1)$$

Din ecuațiile de mai sus rezultă că presiunea amestecului de vapori variază liniar cu compoziția de la p_{01} (presiunea de vapori a primului component dacă s-ar afla singur în întreg volumul, când $x_1 = 1$) la p_{02} (pt. $x_1 = 0$).

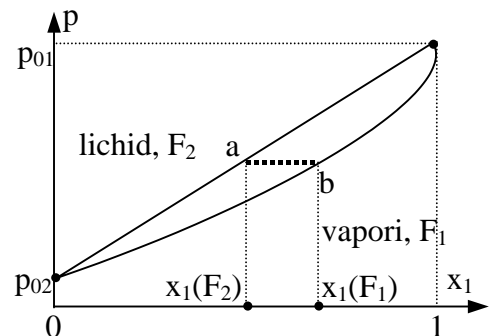


Figura 8.13: Legea Raoult

Ținând seama și de echilibrul ce se stabilește în lichid, o diagramă ce reprezintă amestecul în funcție de compoziția acestuia se prezintă ca în Figura 8.13.

Legea Dalton dă presiunile parțiale în funcție de fracțiile molare și presiunea p:

$$p_1(F_1) = x_1(F_1) \cdot p; \quad p_2(F_1) = x_2(F_1) \cdot p \quad (8.22)$$

Legea Dalton se poate combina cu legea Raoult obținându-se:

$$p = \frac{p_{01}p_{02}}{p_{01} + (p_{02} - p_{01}) \cdot x_1(F_1)} \quad (8.23)$$

care se poate reprezenta grafic (Figura 8.14), și după cum se observă este chiar dependența schematizată din Figura 8.13.

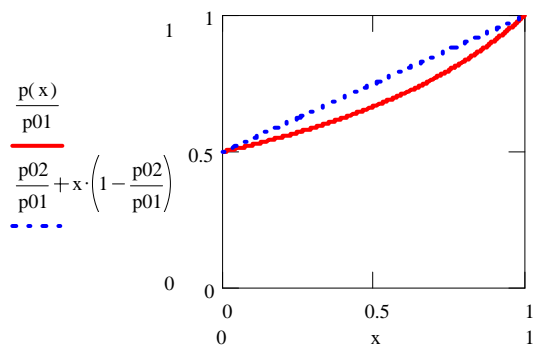


Figura 8.14: Legea Raoult pentru $p_{01} = 2 \cdot p_{02}$

12. Dinamica moleculară de reacție

În acest capitol, reacțiile chimice vor fi tratate din punctul de vedere al fenomenelor care au loc la nivel molecular.

Există patru modele frecvent folosite în acest tip de abordare, care de altfel vor constitui obiectul analizei în detaliu: teoria ciocnirilor, teoria difuziei, teoria complexului activat și teoria suprafețelor de potențial.

Teoria ciocnirilor

Este utilă pentru analiza reacțiilor dintre specii simple în fază gazoasă. Cu ajutorul ei se poate calcula constanta de viteză din parametri de stare.^{76,77}

Să presupunem următoarea reacție:



Fie Z_{12} numărul de ciocniri dintre R_1 și R_2 din unitatea de volum și în unitatea de timp, numit *densitate de ciocniri*.

Expresia densității de ciocniri se deduce succesiv din relațiile:

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m_0} \right)^{1/2} \quad (\text{Ex. 3.2.}), \quad \bar{v}_r = \sqrt{2} \cdot \bar{v} \quad (\text{viteză relativă}), \quad z_1 = \sigma \cdot \bar{v}_r \cdot N_2/V, \quad (12.2)$$

unde z_1 – frecvența de ciocnire a unei molecule de R_2 , σ – secțiunea de ciocnire, N_2 număr de molecule R_2 din volumul V).

Înmulțind cu N_1/V , numărul de molecule de R_1 din unitatea de volum, rezultă:

$$Z_{12} = N_1 z_1 = N_1 N_2 \frac{\sigma}{V^2} \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (12.3)$$

unde s-a înlocuit masa unei molecule cu masa redusă μ ;

Se mai folosesc relațiile:

$$\mu = \frac{m_{01} \cdot m_{02}}{m_{01} + m_{02}}, \quad N_1 = N_A \cdot [R_1] \cdot V, \quad N_2 = N_A \cdot [R_2] \cdot V \quad (12.4)$$

și rezultă:

$$Z_{12} = N_A^2 \cdot \sigma \cdot [R_1] \cdot [R_2] \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (12.5)$$

Nu toate aceste ciocniri sunt eficiente pentru transformarea reactanților în produși. Doar acele ciocniri în care energia implicată este suficient de mare sunt efective.

Este deci necesar să evaluăm funcția de distribuție a energiilor moleculelor.

Moleculele de gaz au energii cinetice cuprinse între 0 și ∞ cu variație continuă și sunt distribuite după o funcție de distribuție de tip Maxwell; rămâne să stabilim expresia acestei funcții de distribuție. Notăm această funcție de distribuție cu h . Folosim ecuația (3.11), care dă expresia distribuției modulului vitezei moleculelor:

$$f(s) = \alpha \cdot s^2 \cdot e^{-Ms^2 / 2RT} \quad (12.6)$$

Exprimând acum energia cinetică, $u(s)$, există relația:

$$f(s) = h(u(s)) = h\left(\frac{Ms^2}{2}\right) \quad (12.7)$$

deoarece este o singură funcție de distribuție a vitezelor.

Această expresie încă nu rezolvă problema; trebuind identificat h . Relația (12.2) se poate exprima astfel:

$$f(s) = \frac{2\alpha}{M} \cdot \frac{Ms^2}{2} \cdot e^{-\frac{Ms^2}{2} \cdot \frac{1}{RT}} \quad (12.8)$$

de unde $h(U)$ este:

$$h(U) = \frac{2\alpha}{M} \cdot u \cdot e^{-\frac{u}{RT}} = \beta \cdot U \cdot e^{-\frac{u}{RT}} \quad (12.9)$$

În identificarea lui β se ține seama de:

$$\int_0^{\infty} h(u) du = 1 \Rightarrow \beta = \frac{1}{(RT)^2} \quad (12.10)$$

și $h(u)$ are expresia:

$$h(u) = \frac{u}{(RT)^2} \cdot e^{-\frac{u}{RT}} \quad (12.11)$$

În Figura 12.1 sunt reprezentate funcția de distribuție $h(U,RT)$ și funcția de probabilitate $H(U,RT) = \int_{[0,U]} h(x,RT) dx$ pentru diferite valori ale produsului $RT = 1, 2, 3$.

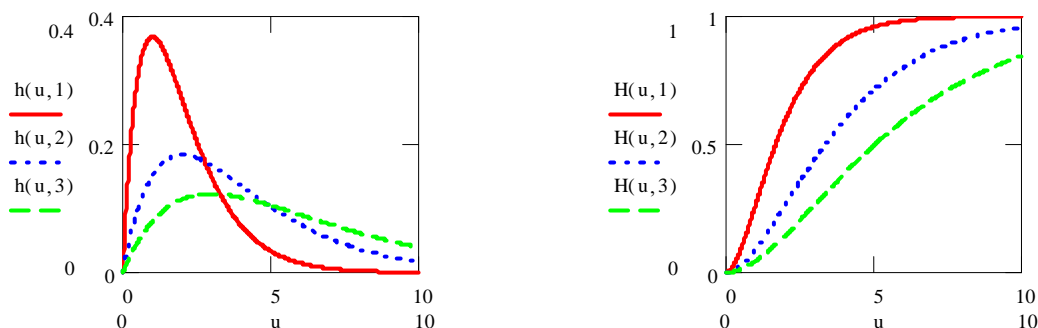


Figura 12.1: Distribuția moleculelor după energii așa cum rezultă din modelul Maxwell-Boltzmann (a) funcția de distribuție, (b) funcția de probabilitate

În aceste grafice se observă că odată cu creșterea temperaturii (creșterea produsului kT) crește probabilitatea de a găsi molecule cu energie u mai mare.

Această energie este foarte importantă în ciocnirile între reactanți, când transformarea acestora în produși de reacție se petrece atunci când energia acestora depășește un prag, E_a numit energie de activare.

Se poate calcula expresia probabilității pentru energiile mai mari decât E_a ; aceasta având expresia:

$$P(U > E_a) = \int_{E_a}^{\infty} h(u) du = \left(1 + \frac{E_a}{RT}\right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12.12)$$

Viteza de reacție este produsul dintre densitatea de ciocniri (relația 12.5) și probabilitatea ca ciocnirea să aibă energie suficientă (relația 12.12):

$$v = Z_{12} \cdot P(U > E_a) = N_A^2 \cdot \sigma \cdot [R_1] \cdot [R_2] \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{E_a}{RT}\right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12.13)$$

Din (12.13) se poate scoate expresia constantei de viteză (vezi 12.1):

$$\kappa = N_A^2 \cdot \sigma \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{E_a}{RT}\right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12.14)$$

Tabelul 12.1 conține câteva valori pentru factorul preexponențial și energia de activare E_a obținute experimental pentru legea Arrhenius de variație a constantei de viteză cu temperatura, dedusă din observații experimentale (vezi ecuația 9.31):

Tabelul 12.1. Parametrii Arrhenius pentru reacții în fază gazoasă

Reacția	$A(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$E_a(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	P (factor steric)
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{Cl}$	$9.4 \cdot 10^9$	$1.02 \cdot 10^5$	0.16
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6.3 \cdot 10^7$	0	$2.5 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1.2 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^{-6}$
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	10^{12}	0	4.8

În Figura 12.2a se prezintă variația constantei $\kappa = \kappa(T, E_a/R)$ pentru diferite valori ale raportului $E_a/R = 10^4, 2 \cdot 10^4, 4 \cdot 10^4$, obținută din ecuația (12.14), și comparativ alăturat (Figura 12.2b) obținută din ecuația Arrhenius (9.31), în domeniul de temperaturi $T \in [100 \text{ K}, 1000 \text{ K}]$.

În Figura 12.2a, a 3-a curbă, se observă că energii de activare mai mari necesită temperaturi mai mari pentru a evolua cu aceeași constantă de viteză (prima curbă și a 2-a curbă). Figura 12.2b arată că abaterile modelului energetic Maxwell-Boltzmann de la legea Arrhenius observată experimental sunt ne semnificative pe scara logaritmică (factorul preexponențial nu influențează semnificativ constanta de viteză).

De asemenea, graficele prezintă o variație foarte mare a constantei de viteză între limitele de temperatură precizate, însă trebuie să se țină seama că modelul teoretic se aplică numai fazelor gazoase ale reactanților, până la temperatura acestora de disociere, interval de temperatură care este, în realitate, mult mai mic pentru majoritatea gazelor.

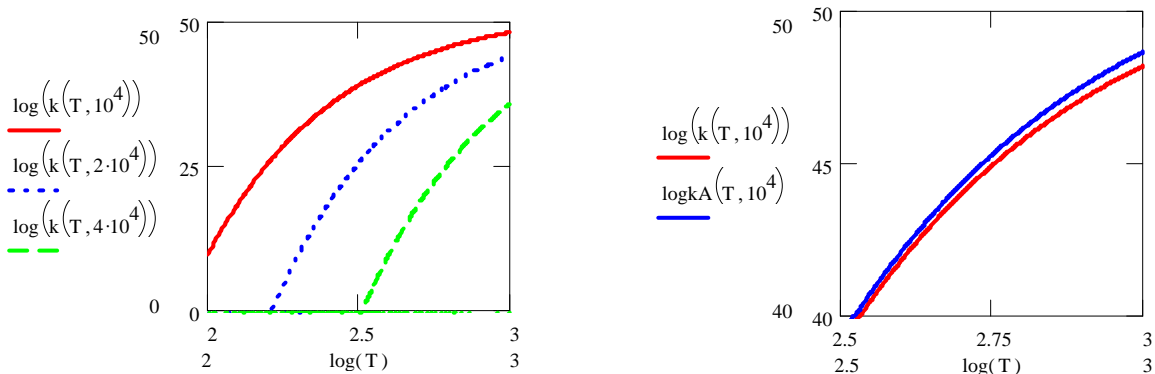


Figura 12.2: Exprimarea constantei de viteză la reacțiile în fază gazoasă (a) pe baza modelului Maxwell-Boltzmann și (b) comparație cu legea Arrhenius

Factorul steric

Pentru a corecta modelul teoretic (12.14) al ciocnirilor cu valorile observate ale constantelor de viteză, se introduce o corecție σ^* , numită *secțiune eficace* la secțiunea de ciocnire σ calculată din razele moleculare. Relația (12.14) devine:

$$\kappa = N_A^2 \cdot \sigma^* \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{E_a}{RT} \right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = N_A^2 \cdot \sigma \cdot P \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{E_a}{RT} \right) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12.15)$$

unde $P = \sigma^*/\sigma$ se numește *factor steric*. În mod obișnuit, factorul steric s-a găsit cu câteva ordine de mărime mai mic decât 1 și este cauzat de forțele de respingere intermoleculare și de abaterea geometriei moleculare de la modelul sferic. Câteva valori sunt redată în tabelul 12.1. Explicația valorii supraunitare a factorului steric P din ultima linie a tabelului este că reacția se produce mai rapid decât se ciocnesc moleculele, și aceasta dovedește imperfecțiunea modelului.

Difuzia

În stare lichidă, fenomenul difuziei este cel care controlează mobilitatea moleculelor în solvent.⁷⁸

Fie un solvent S și o proprietate φ care se manifestă în solvent prin fluxul său J_φ . Proprietatea poate fi număr de particule, concentrație, temperatură, presiune, densitate sau orice altă mărime care manifestă un flux măsurabil. *Fluxul proprietății* J_φ se definește ca variația proprietății φ cu distanța x . De asemenea, fluxul de proprietate este de la valori mari ale proprietății către valorile mici, așa încât în relația de definiție apare semnul „-”,:

$$J_\varphi = -K \frac{d\varphi}{dx}, J_\varphi \text{ fluxul proprietății } \varphi \quad (12.16)$$

Relația (12.16) introduce o nouă mărime J_φ , *fluxul de proprietate*. Semnificația fizică a acestei mărimi este redată de următoarea afirmație: J_φ este valoarea medie de proprietate ce

traversează unitatea de arie perpendiculară pe coordonata x în unitatea de timp în direcția pozitivă a parcurgerii coordonatei x .

Unitatea de măsură a fluxului J_ϕ se stabilește în funcție de unitatea de măsură a proprietății ϕ și ținând cont de afirmația de mai sus:

$$\langle J_\phi \rangle_{\text{S.I.}} = \langle \phi \rangle_{\text{S.I.}} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}, \quad \langle K \rangle_{\text{S.I.}} = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (12.17)$$

Constanta K depinde de proprietatea difuzată ϕ și de mediul de difuzie S , dar în general nu depinde de mărimea proprietății ϕ sau de alți parametri externi.

Pe baza relației (12.16) se definește fluxul de particule și de temperatură:

$$J_N = -K_N \cdot \frac{dN}{dx}, \quad J_T = -K_T \cdot \frac{dT}{dx} \quad (12.18)$$

unde K_N și K_T sunt constantele de difuzie corespunzătoare.

Ecuatia (12.16) și toate formele sale sunt diferite exprimări ale *legii I a difuziei a lui Fick*.⁷⁹

Ecuatiile Einstein, Nernst-Einstein și Stokes-Einstein corelează coeficientul de difuzie K cu diferite alte mărimi măsurabile, cum ar fi mobilitatea ionică u , conductivitatea molară λ și viscozitatea mediului η :

$$K = \frac{uRT}{zF}, \quad K = \frac{\lambda RT}{z^2 F^2}, \quad K = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (12.19)$$

unde R , k , F au semnificațiile cunoscute iar z – sarcina unui ion în migrare într-un câmp electric, a – rază hidrodinamică.

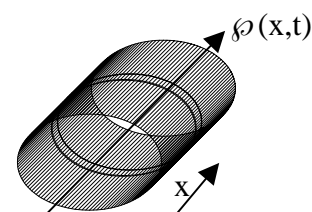
Dacă proprietatea măsurată este concentrația unui solvat R într-un solvent, atunci (12.16) ia forma:

$$J_{[R]} = -D \cdot \frac{d[R]}{dx} \quad (12.20)$$

unde: D este coeficientul de difuzie.⁸⁰

Proprietatea măsurată ϕ variază în raport cu o coordonată spațială x însă poate varia și în raport cu coordonata temporală t .

Fie un flux $J_\phi = J_\phi(x,t)$ al unei proprietăți $\phi(x,t)$ ce străbate o suprafață, ca în Figura 12.3.



La distanța x în direcția de propagare a proprietății considerăm un strat infinitesimal de grosime dx perpendicular pe direcția x . Se face presupunerea că în stratul dx nu există nici o sursă de proprietate; în această regiune are loc doar difuzarea proprietății ϕ .

Variația infinitesimală în timpul dt a proprietății ϕ în această regiune de grosime dx se poate exprima pe baza fluxurilor la intrarea în regiune $J_\phi(x,t)$ și la ieșirea din regiune $J_\phi(x+dx,t)$:

$$(\varphi(x,t+dt) - \varphi(x,t)) \cdot dx = (J_{\varphi}(x,t) - J_{\varphi}(x+dx,t)) \cdot dt \quad (12.21)$$

Ecuția diferențială (12.21) se împarte cu $dx \cdot dt$ și rezultă:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial J_{\varphi}(x,t)}{\partial x} \quad (12.22)$$

Folosind acum (12.16), rezultă:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x,t)}{\partial x^2} \quad (12.23)$$

Ecuția cu derivate parțiale (12.23) exprimă *legea a II-a a lui Fick a difuziei axiale*.

Fenomenul difuziei este deseori însoțit de fenomenul de *convecție*, care este transportul de proprietate datorat mișcării solventului S. Fie v_S viteza de deplasare a solventului. Deplasarea solventului induce o variație de flux de proprietate. Fie fluxul de proprietate indus de fenomenul de convecție $J_S(x,t)$. În acest caz, (12.22) devine:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = - \left(\frac{\partial J_{\varphi}(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial J_S(x,t)}{\partial x} \right) \quad (12.24)$$

Termenul ce conține pe J_S din (12.24) este cauzat de deplasarea în direcția axei x a solventului și pentru acesta fluxul J_S este chiar $\varphi \cdot v_S$:

$$\frac{\partial J_S(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial (\varphi(x,t) \cdot v_S(x,t))}{\partial x} = \varphi(x,t) \cdot \frac{\partial v_S(x,t)}{\partial x} + v_S(x,t) \cdot \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial x} \quad (12.25)$$

Introducând (12.25) în (12.24) și folosind (12.23) se deduce ecuația generală a difuziei axiale cu convecție:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x,t)}{\partial x^2} - \varphi(x,t) \cdot \frac{\partial v_S(x,t)}{\partial x} - v_S(x,t) \cdot \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial x} \quad (12.26)$$

Pentru cazul simplu, când viteza nu depinde de coordonata x, prima derivată parțială se anulează și (12.26) devine:

$$\frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 \varphi(x,t)}{\partial x^2} - v_S(t) \cdot \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial x} \quad (12.27)$$

Modelul discutat anterior, în care proprietatea depindea de o coordonată spațială și o coordonată temporală se poate ușor acum generaliza pentru cazul când proprietatea variază în raport cu toate cele 3 coordonate spațiale, derivatele parțiale spațiale fiind înlocuite de operatorul de derivare al lui Laplace Δ :

$$\Delta = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \cdot \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \vec{k} \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} \cdot \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \vec{k} \right) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

când ecuația (12.26) se înlocuiește cu:

$$\frac{\partial \varphi(x,y,z,t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \varphi(x,y,z,t) - \vec{\nabla}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \varphi(x,y,z,t) v(x,y,z,t) \quad (12.28)$$

iar ecuația (12.23) devine:

$$\frac{\partial \varphi(x, y, z, t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \varphi(x, y, z, t) \quad (12.29)$$

unde s-au presupus că ecuațiile de definiție a proprietății φ și vitezei v sunt date în formă scalară.

Ecuațiile (12.26-12.29) sunt foarte importante pentru chimie în forma prezentată. Pe aceste ecuații se proiectează reactoarele în industria chimică, unde pe lângă fenomenele de difuzie și convecție pot să apară și reacții, așa cum se va vedea în continuare.

În fenomenul de difuzie și/sau convecție se spune că sistemul a atins o *stare staționară* când:

$$\frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (12.30)$$

Reacții prin difuzie

În cazul stării lichide, modelul cinetic nu mai corespunde cu experiența. Aceasta se explică prin faptul că în lichide, particulele de reactant trebuie să străbată printre particulele de solvent și ciocnirile între reactanți nu mai sunt la fel de frecvente ca în cazul gazelor, mobilitatea moleculelor fiind mult mai mică. Din același motiv, durata de ciocnire este mai mare, așa încât în acest interval de timp cât moleculele se află în contact, apare probabilitatea ca sistemul de molecule să acumuleze suficientă energie pentru a reacționa. Moleculele de reactant sunt permanent înconjurată de molecule de solvent și de aceea trebuie considerată energia întregului ansamblu local. De asemenea, moleculele de solvent pot participa activ la reacție ca și intermediari catalizatori în proces.

În concluzie, procesul global de reacție în lichide este mult mai complex ca la gaze. Totuși, el poate fi descompus în procese simple prin stabilirea unei scheme cinetice.

Fie o reacție între 2 reactanți R_1 și R_2 . Fie κ_d constanta de formare a perechii R_1R_2 :



Formarea de perechi de reactanți este determinată de caracteristicile de difuzie ale lui R_1 și R_2 .

Presupunând că reacția (12.31) se desfășoară după o simetrie sferică (Anexa) ecuația (12.29) se scrie în coordonate sferice astfel:

$$\frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t} = K \cdot \left(\frac{\partial^2 \varphi(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial r} \right) \quad (12.32)$$

Să presupunem că R_2 difuzează către R_1 și în acest caz moleculele de R_1 se vor afla în centrul sistemului de coordonate ales iar proprietatea difuzantă φ este concentrația lui R_2 , $[R_2]$ și (12.32) devine:

$$\frac{\partial [R_2]}{\partial t} = K \cdot \left(\frac{\partial^2 [R_2]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial [R_2]}{\partial r} \right) \quad (12.33)$$

Reducând difuzia la cazul său staționar, (12.33) se anulează:

$$\frac{\partial[R_2]}{\partial t} = 0 = K \cdot \left(\frac{\partial^2[R_2]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial[R_2]}{\partial r} \right) \quad (12.34)$$

și pentru a reprezenta gradientul de concentrație al lui $[R_2]$ trebuie să rezolvăm ecuația diferențială de ordinul 2:

$$\frac{d^2[R_2]}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d[R_2]}{dr} = 0 \quad (12.35)$$

care va avea două constante de integrare ce vor fi determinate din condițiile la limită. Pentru simplificare, facem notația:

$$\frac{d[R_2]}{dr} = r^2 \quad (12.36)$$

și (12.35) devine:

$$\frac{dr^2}{dr} + \frac{2}{r} \cdot r^2 = 0 \quad (12.37)$$

Înmulțim acum cu dr/r^2 și 12.37 devine o ecuație diferențială simplă:

$$\frac{1}{r^2} \cdot dr^2 + \frac{2}{r} \cdot dr = 0 \quad (12.38)$$

care se integrează membru cu membru când rezultă:

$$\ln(r^2) + 2 \cdot \ln(r) = \text{const.} \Rightarrow r^2 \cdot r^2 = \text{const.} \Rightarrow r^2 = \frac{a}{r^2} \quad (12.39)$$

unde a este constantă de integrare. Revenind acum la substituția din (12.36) ecuația (12.39) se scrie:

$$d[R_2] = \frac{a}{r^2} dr \quad (12.40)$$

care se integrează și rezultă:

$$[R_2] = b - \frac{a}{r} \quad (12.41)$$

Valorile a și b se determină din:

$$b = [R_2](\infty) = [R_2]_\infty \text{ și } [R_2](r_0) = 0 \quad (12.42)$$

unde prima egalitate exprimă faptul că la distanță mare de moleculele de R_1 concentrația lui R_2 este cea observată în masa soluției adică $[R_2]_0$ iar a doua egalitate exprimă faptul că la o anumită coordonată r_0 de moleculele de R_1 concentrația staționară a lui R_2 este păstrată 0 prin reacția ce are loc între R_1 și R_2 , r_0 fiind acea distanță la care moleculele sunt suficient de aproape să reacționeze. Această reacție nu are loc instantaneu, așa cum s-ar putea crede, pentru că relația (12.41) nu conține și coordonata temporală t . Ecuația (12.41) se scrie în aceste condiții astfel:

$$\frac{[R_2]}{[R_2]_\infty} = \begin{cases} 0, & r < r_0 \\ 1 - \frac{r_0}{r}, & r \geq r_0 \end{cases} \quad (12.43)$$

și este reprezentată grafic în Figura 12.4.

Fluxul radial al lui $[R_2]$ se obține din (12.20) cu r în poziția lui x :

$$J_{[R_2]} = -D_{R_2} \cdot \frac{d[R_2]}{dr} = \begin{cases} 0, & r < r_0 \\ \frac{r_0}{r^2} \cdot [R_2]_\infty, & r \geq r_0 \end{cases} \quad (12.44)$$

iar la coordonata de reacție, r_0 , fluxul radial este:

$$J_{[R_2]}(r_0) = \frac{[R_2]_\infty}{r_0} \quad (12.45)$$

Valoarea medie de concentrație ce traversează suprafața $4 \cdot \pi \cdot r_0^2$ (vezi 12.16) în unitatea de timp, adică variația concentrației în timp deci viteza de variație a concentrației prin suprafață este:

$$\frac{d[R_2]}{dt}(r_0) = -4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D_{R_2} \cdot [R_2]_\infty \quad (12.46)$$

Viteza de reacție a lui R_2 cu moleculele de R_1 , v_{21} se obține înmulțind această cantitate exprimată de (12.46) cu numărul de molecule de R_1 din unitatea de volum, deci cu $N_{R_1} = [R_1]_0 \cdot N_A$:

$$v_{21} = -4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D_{R_2} \cdot [R_2]_\infty \cdot [R_1]_\infty \cdot N_A \quad (12.47)$$

Refăcând același calcul pentru ipoteza difuziei moleculelor de R_1 în câmpul moleculelor de R_2 se obține:

$$v_{12} = -4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D_{R_1} \cdot [R_2]_\infty \cdot [R_1]_\infty \cdot N_A \quad (12.48)$$

Viteza reală de reacție v este o valoare medie a acestor două valori teoretice obținute prin simplificarea modelului în ipoteza că R_2 difuzează spre R_1 (12.47) și respectiv R_1 difuzează spre R_2 (12.48), în realitate cele două fenomene petrecându-se simultan și concurrent:

$$v = (v_{12} + v_{21})/2 = -4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D \cdot [R_2]_\infty \cdot [R_1]_\infty \cdot N_A, \quad D = (D_{R_1} + D_{R_2})/2 \quad (12.49)$$

Semnul minus în expresia vitezei este datorat alegerii sistemului de referință, difuzia producându-se de la valorile pozitive mari ale lui r spre valorile pozitive mici ale acestuia. Combinând (12.49) cu (12.31) și ținând seama de acest considerent precum și de faptul că $[R_1]_\infty$ și $[R_2]_\infty$ din (12.49) sunt concentrațiile înregistrate în masa de soluție, adică chiar $[R_1]$ și $[R_2]$, se obține expresia constantei de viteză pentru o reacție controlată difuziv în simetrie sferică:

$$\kappa_d = 4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot D \cdot N_A \quad (12.50)$$

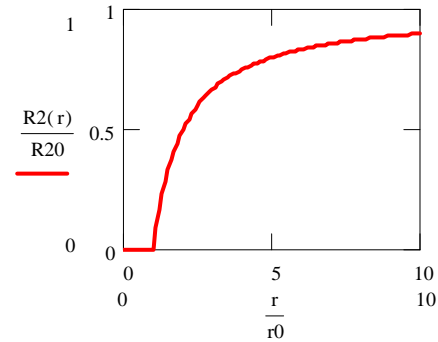
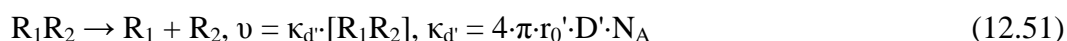
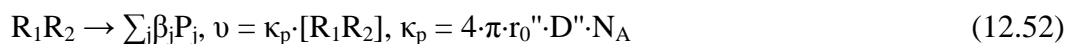


Figura 12.4: Variația concentrației reactantului R_2 în vecinătatea moleculelor reactantului R_1 datorată fenomenelor de difuzie și reacție

Perechea R_1R_2 din (12.31) poate însă să disocieze fără reacție (într-un proces similar controlat difuziv) așa încât:



sau poate forma produși de reacție:



Revenim din nou la ipoteza staționarității (independența de timp). Masa de reacție este constantă în majoritatea timpului, astfel concentrația de perechi $[R_1R_2]$ (10.12) este gata să se consume pentru a forma produși (12.52) sau pentru a reveni din nou în reactanți (12.51), fiind în echilibru cu producerea lor prin reacția (12.31). Exprimând acest fapt se obține:

$$v_{[AB]} = v_{[AB],(12.31)} - v_{[AB],(12.51)} - v_{[AB],(12.52)} = 0 \quad (12.53)$$

se obține:

$$\kappa_d \cdot [R_1] \cdot [R_2] = (\kappa_d + \kappa_p) \cdot [R_1R_2] \Rightarrow [R_1R_2] = \frac{\kappa_d}{\kappa_d + \kappa_p} \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (12.54)$$

Relația (12.52) este singura care conține și viteza de formare a produșilor; înlocuind în aceasta pe (12.54) rezultă:

$$v_j = \beta_j \cdot \kappa_p \cdot [R_1R_2] = \beta_j \cdot \frac{\kappa_p \cdot \kappa_d}{\kappa_d + \kappa_p} \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (12.55)$$

Ecuția (12.55) admite două cazuri limită. Când $\kappa_d \ll \kappa_p$ (12.55) devine:

$$v_j = \beta_j \cdot \kappa_p \cdot [R_1R_2] = \beta_j \cdot \kappa_d \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (12.56)$$

și *reacția este controlată în exclusivitate de capacitatea difuzivă a reactanților* și respectiv când $\kappa_d \gg \kappa_p$ când (12.55) devine:

$$v_j = \beta_j \cdot \kappa_p \cdot [R_1R_2] = \beta_j \cdot \kappa_p \cdot \frac{\kappa_d}{\kappa_d} \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (12.57)$$

unde se observă ușor că κ_d/κ_p este constanta de echilibru K a reacției:



În acest caz controlul difuziv dispăre (vezi expresiile pentru κ_d și κ_p și ecuațiile (12.1 și 12.14) și *reacția este controlată cinetic*, transformarea în produși petrecându-se cu consum energetic din partea mediului (energia se acumulează în perechea de ciocnire de la moleculele de solvent înconjurător).

Bilanțul de material în reacțiile controlate difuziv

Ecuția generală (12.28) stabilită pe baza fenomenelor de difuzie și convecție într-o regiune din spațiu $((x,y,z),(x+dx,y+dy,z+dz))$ a fost exprimată fără a se ține seama de o posibilă reacție care ar putea diminua sau mări proprietatea φ în regiunea considerată. Această posibilă reacție în general este independentă de coordonatele spațiale și, după cum s-a văzut în

exprimarea legilor de viteză pentru variația concentrației molare, variația sa se exprimă printr-o formulă generală de tipul:

$$\frac{\partial \wp(x, y, z, t)}{\partial t} = \pm \kappa \cdot \wp^{\gamma_{\wp}}, \gamma_{\wp} \text{ ordinul de reacție} \quad (12.59)$$

și completând (12.28) cu termenul dat de (12.59) se obține:

$$\frac{\partial \wp(x, y, z, t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \wp(x, y, z, t) - \vec{\nabla}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \wp(x, y, z, t) v(x, y, z, t) \pm \kappa \cdot \wp^{\gamma_{\wp}} \quad (12.60)$$

Ecuția (12.60) se numește *ecuația de bilanț de material pentru proprietatea \wp* și se aplică în numeroase procese chimice. Două exemple în acest sens sunt difuzia oxigenului în sânge și difuzia unui gaz către suprafața unui catalizator.

Soluțiile ecuației (12.60) nu sunt ușor de obținut; aceasta este o ecuație diferențială neomogenă. Rezolvarea ei analitică este posibilă numai în câteva cazuri speciale. În proiectarea reactoarelor chimice și cinetica biologică care folosesc această ecuație se utilizează metode numerice pentru rezolvarea sa pentru modelele reale de reacție.

Să exprimăm ecuația (12.60) în cazul unidimensional fără convecție și un consum de proprietate de ordinul 1 ($\gamma_{\wp} = 1$):

$$\frac{\partial \wp(x, t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 \wp(x, t)}{\partial x^2} \pm \kappa \cdot \wp(x, t) \quad (12.61)$$

Se poate verifica prin înlocuire că dacă $Q(x, t)$ este soluție a ecuației fără reacție,

$$\frac{\partial Q(x, t)}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 Q(x, t)}{\partial x^2} \quad (12.62)$$

atunci $\wp(x, t)$ dat de:

$$\wp(x, t) = Q(x, t) \cdot e^{\mp \kappa \cdot t} \quad (12.63)$$

este soluție a ecuației cu reacție (12.61).

Cât despre ecuația (12.62) și soluția acesteia, ea este rezolvată complet în cadrul teoriei distribuțiilor⁸¹, și soluția generală în \mathfrak{R}^n , ($x = (x_1, \dots, x_n)$) este:

$$Q(x_1, \dots, x_n, t) = \frac{1}{(\sqrt{4K\pi t})^n} \cdot e^{-\frac{(x_1^2 + \dots + x_n^2)}{4Kt}} \quad (12.64)$$

Fie soluția din \mathfrak{R}^1 a ecuației (12.64); înlocuind-o pe aceasta în (12.63) obținem:

$$\wp(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4K\pi t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Kt}} \cdot e^{\mp \kappa \cdot t} \quad (12.65)$$

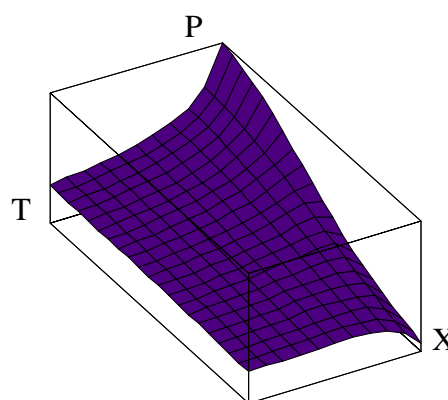


Figura 12.5: Reprezentarea spațiotemporală a difuziei axiale (ecuațiile 12.62, 12.64)

În Figurile 12.5-12.6 s-au reprezentat $Q(x,t)$, $\varphi_{\kappa>0}(x,t)$ și $\varphi_{\kappa<0}(x,t)$ pentru $K = 2$ și $\kappa = 3$.

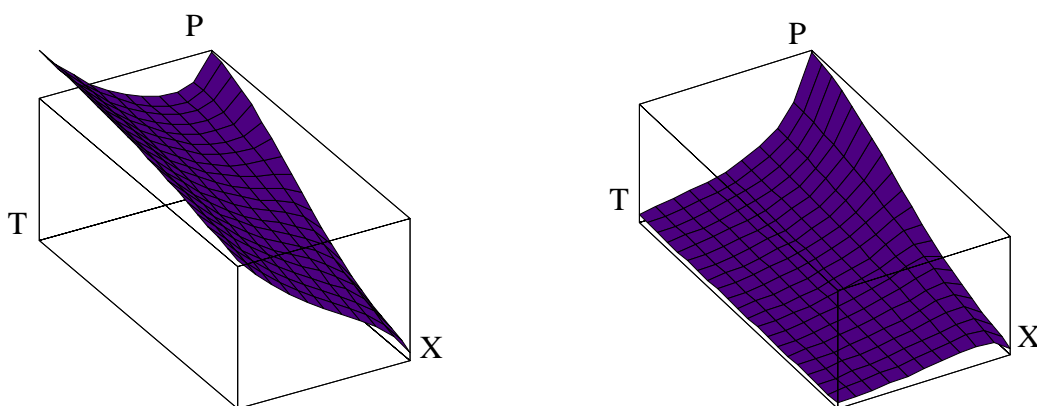


Figura 12.6: Difuzie și reacție în reprezentare spațiotemporală pentru două cazuri (a) formare de proprietate ($+\kappa$ în 12.61) și (b) consum de proprietate ($-\kappa$ în 12.61)

Modelul complexului activat

Pentru explicarea dinamicii moleculare care stă la baza reacțiilor chimice se introduce o nouă noțiune și anume *coordonata de reacție*. Coordonata de reacție este o mărime virtuală ce rezultă din reprezentarea în planul complex a stărilor energetice ale sistemului. Altfel spus, se pot pune în evidență prin măsurători de spectroscopie energiile reactanților, produșilor și complexului activat, dar nu se poate măsura coordonata de reacție. Se pot măsura însă timpi, care corespund diferitelor fenomene care se petrec.

Un prim fenomen este cel de formare a complexului activat.^{82,83} Pentru formarea acestuia (Figura 12.7) este nevoie de o cantitate de energie (diferența de la „ E_a ” la „ E_r ”). Acesta, odată format, începe să oscileze amortizat pe coordonata de reacție între coordonata reactanților („ c_r ” pe desen) și coordonata sa („ c_a ” pe desen) în echilibrul său cu reactanții cât și între coordonata sa („ c_a ” pe desen) și coordonata produșilor („ c_p ” pe desen) în echilibrul său cu produșii.

Dacă diferența de energie $E_a - E_p$ este suficient de mare atunci practic oscilația complexului cu produșii se reduce la o oscilație sau două, ceea ce s-a constatat de fapt în multe observații experimentale.⁸⁴

De asemenea, tot experimental, s-a constatat că oscilația amortizată cu reactanții are aproximativ 10 oscilații amortizate.⁸⁵

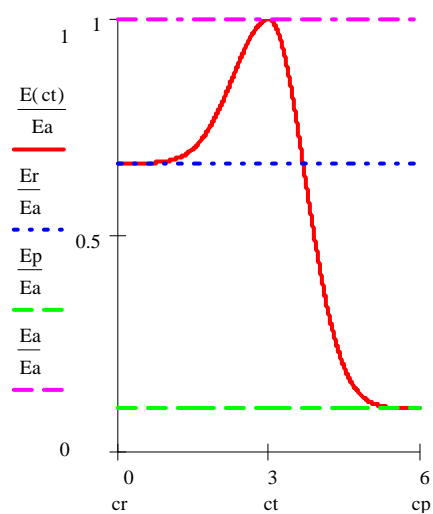


Figura 12.7: Energetica unei reacții pe coordonata de reacție (ec. 12.66)

Reprezentarea grafică din Figura 12.7 a fost obținută pe baza ecuației (12.66):

$$E(ct) = \begin{cases} E_r + (E_a - E_r) \cdot e^{-(ct-ca)^2}, & ct \leq ca \\ E_p + (E_a - E_p) \cdot e^{-(ct-ca)^2}, & ct > ca \end{cases} \quad (12.66)$$

pentru valorile $E_r = 2$, $E_a = 3$, $E_p = 0.3$, $cr = 0$, $ca = 3$, $cp = 6$. Graficul din Figura 12.8 reprezintă amortizarea în timp a oscilațiilor complexului activat cu reacțanții și respectiv cu produșii, și a fost obținut pe baza ecuației (12.67) unde $t_0 = 2 \cdot 10^{-12}$ s:

$$f(t,E) = e^{-\frac{t}{t_0}} \cos^2\left(\frac{E_a}{E} \frac{t}{2t_0}\right) \quad (12.67)$$

Pornind de la funcțiile de partiție ale reacțanților, produșilor și a complexului activat, și ținând seama că un echilibru propriu zis se stabilește doar între complex și reacțanți, Eyring a ajuns la următorul rezultat:

$$\kappa_2 = \kappa \cdot \frac{kT}{h} \cdot \bar{K} \quad (12.68)$$

Aceasta stabilește constanta de viteză a unei reacții în fază gazoasă în forma:



unde κ este coeficientul de transmisie în vibrația de-a lungul coordonatei de reacție și pentru vibrația către reacțanți de obicei se ia 1, iar \bar{K} este o constantă ce depinde de funcțiile q de partiție molară ale reacțanților și complexului activat:

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h}{t_0 kT}}}, \quad (12.70)$$

fiind direct proporțională cu funcția de distribuție energetică:

$$g(E_r) = e^{-\frac{(E_a - E_r)}{RT}} \quad (12.71)$$

Înlocuind în expresia lui κ_2 toți termenii (este un calcul mai laborios, ce ține seama de mișcările de translație și vibrație ale moleculelor) se obține o expresie pentru κ_2 similară cu (12.14) obținută din teoria ciocnirilor.

O observație este necesară și anume asupra ordinului de mărime al frecvenței $1/t_0$ sau a perioadei t_0 de vibrație a complexului activat. Aceasta (t_0) este de ordinul picosecundelor, așa cum a rezultat din observațiile recente puse în evidență cu ajutorul laserelor cu impulsuri de câteva femtosecunde ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$). Acesta este motivul pentru care investigațiile prin intermediul modelului complexului activat sunt încă dificile.

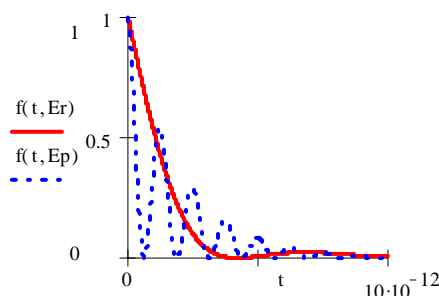


Figura 12.8: Oscilații amortizate ale complexului activat, unde $f(t,E)$ este funcție de frecvență

Modelul suprafețelor de potențial

Modelul suprafețelor de potențial⁸⁶ este cel mai detaliat studiu privind factorii ce guvernează vitezele de reacție, deoarece se bazează pe o modelare a studiului experimental bine pusă la punct și pe o interpretare matematică avansată a datelor.

Cel mai frecvent studiu experimental se bazează pe schema din Figura 12.9, când se folosesc fascicule de molecule de reactant, iar la punctul de întâlnire este montat un detector care permite înregistrarea spectrelor de rotație și vibrație ale moleculelor în amestecul de reacție.

Din *fasciculele moleculare* (Figura 12.9) se pot obține informații detaliate. Detectorul poate fi deplasat sub diferite unghiuri, astfel încât se obține o distribuție unghiulară a produșilor. Cum moleculele incidente pot avea acum diferite energii de translație (folosind acceleratoare centrifugale) sau de vibrație (folosind excitare cu lasere) și diferite orientări (orientarea spațială a moleculelor polare cu ajutorul câmpurilor electrice), este posibil studiul ciocnirilor eficiente în funcție de aceste variabile și studiul influenței acestor variabile asupra produșilor rezultați.

Un concept important în interpretarea rezultatelor cu fascicule moleculare este *suprafața de energie potențială a reacției*.⁸⁷ Aceasta reprezintă energia potențială a ansamblului în funcție de pozițiile relative ale tuturor moleculelor ce iau parte la reacție.

Folosind funcțiile de undă de tip Schrödinger se poate evalua această energie potențială. Pentru un caz simplu, cum ar fi apropierea unui atom de hidrogen de o moleculă de H_2 , reprezentarea grafică a suprafeței de energie potențială în funcție de distanțele R_{31} și R_{32} ale atomului de hidrogen (3) de cei doi atomi de hidrogen din moleculă

(1) și (2) este reprezentată grafic în Figura 12.10.

Studiul amănunțit al traiectoriilor ce pot fi urmate pe această suprafață pentru a cheltui energii minime la apropierea moleculelor dau rezultate foarte bune. Se poate astfel identifica direcția de atac și de separare. Privind problema din perspectiva modelului complexului activat, starea de tranziție este o geometrie critică în care fiecare traiectorie care trece prin ea duce la reacție.

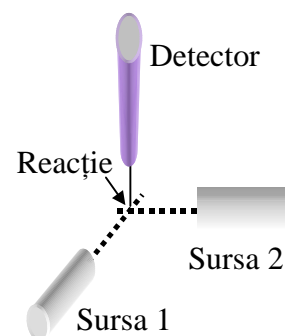


Figura 12.9: Schema experimentală pentru studiul dinamicii reacțiilor

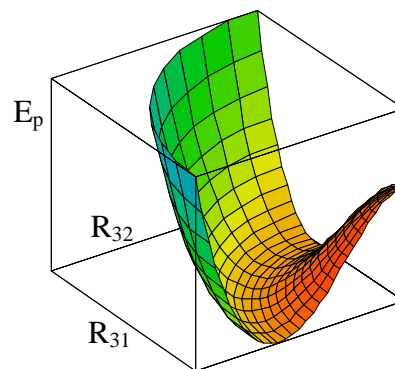


Figura 12.10: Suprafața de energie potențială la apropierea unui atom de H de o moleculă de H_2

Anexa

Ecuția difuziei pentru cazul sistemelor cu simetrie sferică

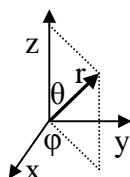


Figura A.1: Coordonate
carteziene și coordonate sferice

Ecuția difuziei în forma dedusă în capitolul 15 este exprimată în coordonate carteziene:

$$\frac{\partial \wp(x, y, z, t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \wp(x, y, z, t) \quad (\text{A.1})$$

unde:

$$\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (\text{A.2})$$

Pentru a o aplica la sisteme cu simetrie sferică (funcția de proprietate este în coordonate polare $\wp = \wp(r, \varphi, \theta)$ și variază doar în funcție de r) este necesar să facem transformarea la coordonate polare a operatorului de derivare (A.2).

Fie deci:

$$\wp = \wp(r, \varphi, \theta), \text{ cu } \frac{\partial \wp}{\partial \varphi} = 0 \text{ și } \frac{\partial \wp}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{A.3})$$

unde ecuațiile (A.3b) și (A.3c) exprimă faptul că \wp variază doar în funcție de r .⁸⁸

Ecuțiile de transformare între coordonatele carteziene (x, y, z) și coordonatele polare (r, θ, φ) sunt (Figura A.1):

$$\begin{cases} x = r \cdot \cos(\varphi) \cdot \sin(\theta) \\ y = r \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\theta) \\ z = r \cdot \cos(\theta) \end{cases}, \quad \begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \varphi = \arctan(y/x) \\ \theta = \arctan(\sqrt{x^2 + y^2}/z) \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Exprimăm derivata de ordinul 1 a lui \wp în raport cu x și ținem seama de schimbarea de variabile:

$$\frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \wp}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \wp}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (\text{A.5})$$

Folosim acum (A.3b-c) când rezultă:

$$\frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x}, \quad \frac{\partial \wp}{\partial y} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial y}, \quad \frac{\partial \wp}{\partial z} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial z} \quad (\text{A.6})$$

unde ecuațiile (A.6b) și (A.6c) rezultă în mod analog.

Calculăm derivatele de ordinul 1 ale lui r în raport cu x , y și z :

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{A.7})$$

și le exprimăm în funcție de r , θ și φ folosind (A.4a):

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \cos(\varphi) \cdot \sin(\theta) = \frac{x}{r}, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin(\varphi) \cdot \sin(\theta) = \frac{y}{r}, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \cos(\theta) = \frac{z}{r} \quad (\text{A.8})$$

și le introducem în (A.6), unde, pentru simetrie s-au lăsat rapoartele x/r , y/r și z/r :

$$\frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r}, \quad \frac{\partial \wp}{\partial y} = \frac{y}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r}, \quad \frac{\partial \wp}{\partial z} = \frac{z}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.9})$$

Calculăm și derivatele de ordinul 2 după formulele:

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \wp}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \wp}{\partial x} \quad (\text{A.10})$$

Ținem seama de (A.3b-c) și de independența de r a rapoartelor x/r , y/r și z/r :

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.11})$$

Folosim acum (A.8):

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \wp}{\partial x} = \left(\frac{x}{r}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 \wp}{\partial r^2} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r}\right) \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.12})$$

Însumând acum cele 3 ecuații de tipul (A.12) obținem:

$$\Delta \wp = \frac{\partial^2 \wp}{\partial r^2} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{y}{r} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{z}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{z}{r}\right) \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r}$$

și dacă se ține seama că φ nu depinde de z :

$$\Delta \wp = \frac{\partial^2 \wp}{\partial r^2} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{x}{r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{y}{r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{z}{r}\right) \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.13})$$

Să calculăm termenii ce apar în (A.13). Derivatele de ordinul 1 ale lui φ sunt:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{-y}{x^2 + y^2} = \frac{1}{r} \cdot \frac{-\sin(\varphi)}{\sin(\theta)}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\cos(\varphi)}{\sin(\theta)}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \quad (\text{A.14})$$

iar ale lui θ :

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{-\sqrt{x^2 + y^2}}{x^2 + y^2 + z^2} = -\frac{\sin(\theta)}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \cdot \frac{z}{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{\cos(\varphi) \cdot \cos(\theta)}{r},$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \cdot \frac{z}{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{\sin(\varphi) \cdot \cos(\theta)}{r} \quad (\text{A.15})$$

Ceilați termeni sunt:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} = -\sin(\varphi) \cdot \sin(\theta), \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} = \cos(\varphi) \cdot \sin(\theta),$$

$$\frac{\partial x}{\partial \theta r} = \cos(\varphi) \cdot \cos(\theta), \quad \frac{\partial y}{\partial \theta r} = \sin(\varphi) \cdot \cos(\theta), \quad \frac{\partial z}{\partial \theta r} = -\sin(\theta) \quad (\text{A.16})$$

Putem acum înlocui în expresia ce apare în fața derivatei de ordinul 1 a proprietății din (A.13):

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \varphi r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \theta r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \theta r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial \theta r} \right) = \\ & = \frac{1}{r} \cdot \frac{\sin(\varphi)}{\sin(\theta)} \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\theta) + \frac{\cos(\varphi) \cdot \cos(\theta)}{r} \cdot \cos(\varphi) \cdot \cos(\theta) + \\ & + \frac{1}{r} \cdot \frac{\cos(\varphi)}{\sin(\theta)} \cdot \cos(\varphi) \cdot \sin(\theta) + \frac{\sin(\varphi) \cdot \cos(\theta)}{r} \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\theta) + \frac{\sin(\theta)}{r} \cdot \sin(\theta) = \\ & = \frac{1}{r} \cdot (\sin^2(\varphi) + \cos^2(\varphi) \cdot \cos^2(\theta) + \cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi) \cdot \cos^2(\theta) + \sin^2(\theta)) = \frac{2}{r} \quad (\text{A.17}) \end{aligned}$$

Înlocuind în (A.13) rezultă expresia finală a Laplaciului în coordonate polare pentru sistemele ce difuzează în simetrie sferică:

$$\Delta \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} \quad (\text{A.18})$$

și deci ecuația difuziei (1) devine:

$$\frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t} = K \cdot \left(\frac{\partial^2 \varphi(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial r} \right) \quad (\text{A.19})$$

Ecuația (A.19) este mai practică decât (A.1) în cazul proceselor catalizate, în care catalizatorul introdus în sistem difuzează în toate direcțiile în mod uniform, introducând o simetrie sferică.⁸⁹

Ecuția difuziei pentru cazul sistemelor cu simetrie cilindrică

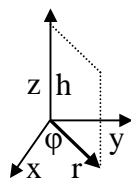


Figura A.2: Coordonate carteziene și coordonate cilindrice

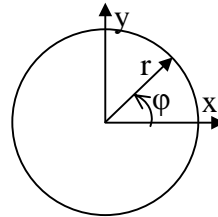


Figura A.3: Coordonate carteziene și coordonate polare

Pentru sisteme cu simetrie cilindrică (fie x și y în planul bazei cilindricului, ca în Figurile A.2 și A.3), derivata după z este nulă, și ecuațiile (A.1) și (A.2) devin:

$$\frac{\partial \varphi(x, y, t)}{\partial t} = K \cdot \Delta \varphi(x, y, t), \quad \Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (\text{A.20})$$

Dacă exprimăm funcția de proprietate φ în coordonate cilindrice, variabilelor x și y le iau locul variabilele r și phi (vezi Figura A.3). Pentru funcția de proprietate $\varphi(r, \varphi)$ este necesar să facem transformarea la coordonate polare a operatorului de derivare (A.20).⁹⁰

Fie deci:

$$\wp = \wp(r, \varphi) \text{ și } \frac{\partial \wp}{\partial \varphi} = 0 \quad (\text{A.21})$$

unde ecuația (A.21b) exprimă faptul că \wp variază doar în funcție de r și h fiind ortogonal pe φ și r .

Ecuțiile de transformare între coordonatele carteziene (x, y) și coordonatele polare (r, φ) sunt (Figura A.2):

$$\begin{cases} x = r \cdot \cos(\varphi) \\ y = r \cdot \sin(\varphi) \end{cases}, \quad \begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2} \\ \varphi = \arctan(y/x) \end{cases} \quad (\text{A.22})$$

Exprimăm derivata de ordinul 1 a lui \wp în raport cu x și ținem seama de schimbarea de variabile:

$$\frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \wp}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (\text{A.23})$$

Folosim acum (A.21b) când rezultă:

$$\frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x}, \quad \frac{\partial \wp}{\partial y} = \frac{\partial \wp}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial y} \quad (\text{A.24})$$

unde ecuația (A.24b) rezultă în mod analog.

Calculăm derivatele de ordinul 1 ale lui r în raport cu x , y și z :

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad (\text{A.25})$$

și le exprimăm în funcție de r și φ folosind (A.22a):

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \cos(\varphi) = \frac{x}{r}, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin(\varphi) = \frac{y}{r} \quad (\text{A.26})$$

și le introducem în (A.24), unde, pentru simetrie s-au lăsat rapoartele x/r și y/r :

$$\frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r}, \quad \frac{\partial \wp}{\partial y} = \frac{y}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.27})$$

Calculăm și derivatele de ordinul 2 după formulele:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \wp}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \wp}{\partial x}, \\ \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \wp}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial y} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \wp}{\partial y} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Ținem seama de (A.21b) și de independența de r a rapoartelor x/r și y/r :

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \wp}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{x}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r}, \quad \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \wp}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{y}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \wp}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{y}{r} \cdot \frac{\partial \wp}{\partial r} \quad (\text{A.29})$$

Folosim acum (A.26):

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} = \left(\frac{x}{r}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \phi r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r}, \quad \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} = \left(\frac{y}{r}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \phi r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (\text{A.30})$$

Însumând acum cele 2 ecuații de tipul (A.30) obținem:

$$\Delta \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \phi r} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \phi r} \right) \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (\text{A.31})$$

Să calculăm termenii ce apar în (A.31). Derivatele de ordinul 1 ale lui ϕ sunt:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{-y}{x^2 + y^2} = -\frac{1}{r} \cdot \sin(\phi), \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{1}{r} \cdot \cos(\phi) \quad (\text{A.32})$$

Ceilalți termeni sunt:

$$\frac{\partial x}{\partial \phi r} = -\sin(\phi), \quad \frac{\partial y}{\partial \phi r} = \cos(\phi) \quad (\text{A.33})$$

Putem acum înlocui în expresia ce apare în fața derivatei de ordinul 1 a proprietății din (A.31):

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \phi r} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial \phi r} \right) = \frac{1}{r} \cdot \sin(\phi) \cdot \sin(\phi) + \frac{1}{r} \cdot \cos(\phi) \cdot \cos(\phi) = \frac{1}{r} \quad (\text{A.34})$$

Înlocuind în (A.31) rezultă expresia finală a Laplacianului în coordonate polare pentru sistemele ce difuzează în simetrie cilindrică:

$$\Delta \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (\text{A.35})$$

și deci ecuația difuziei (A.1) devine:

$$\frac{\partial \phi(r,t)}{\partial t} = K \cdot \left(\frac{\partial^2 \phi(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \phi(r,t)}{\partial r} \right) \quad (\text{A.36})$$

Ecuația (A.36) se aplică cu succes în electrochimie, atunci când electrozii folosiți induc o simetrie cilindrică difuziei.⁹¹

Referințe

-
- ¹ Iscrulescu I., Ispășoiu G., Petrescu V., *Sistemul internațional de unități de măsură*, Editura Tehnică, București, 1970.
- ² Jäntschi Lorentz, Ungureșan Mihaela Ligia, *Capitole Speciale de Chimie pentru Automatică*, Ed. U. T. Pres, Cluj-Napoca, 2002.
- ³ Bird R. B., Stewart E. W., *Transport Phenomena*, New York, Wiley, 1960.
- ⁴ *Electromagnetic radiation*, Britannica.com and Encyclopædia Britannica, Inc., 1999-2000.
- ⁵ Schewe P. F., *The Nuclear Age Began 50 Years Ago*, AIP Public Information, Nr. 105, December 4, 1992.
- ⁶ Trupp A., *Energy, entropy*, Physics Essays, Vol. 12, No. 4, December 1999.
- ⁷ *Kelvin Temperature Scale*, The Columbia Encyclopedia, Sixth Edition. 2001.
- ⁸ *Boyle's law*, The Macmillan Encyclopedia 2001, Market House Books Ltd 2000.
- ⁹ Asimov I., *The Search for the Elements*, Fawcett World Library, N.Y. 1962, p. 64 –65.
- ¹⁰ Andrews Frank C., *Gas*, Discovery Channel School, <http://www.discoveryschool.com/homeworkhelp/worldbook/atozscience/g/217780.html>, World Book Online.
- ¹¹ Smith W. R., Missen R. W., *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*, Krieger Publishing, Malabar, Fla, 1991.
- ¹² Bryan G. H., *The Kinetic Theory of Gases*, Nat. 51, 1894, p. 152.
- ¹³ Groth C. P. T., *Kinetic Theory of Gases*, Courses in Fluid Dynamics, University of Toronto Institute for Aerospace Studies, 2000.
- ¹⁴ Brush S. G., *The Development of the Kinetic Theory of Gases: Randomness and Irreversibility*, Arch. Hist. Exact Sci. 12, 1974, p. 1-88.
- ¹⁵ Boltzmann L., *Physics today* 45, 1992, p. 44-51.
- ¹⁶ McDowell S. A. C., *A Simple Derivation of the Boltzmann Distribution*, J. Chem. Educ., 76, 1999, p. 1393.
- ¹⁷ Zhigilei L. V., Garrison B. J., *Velocity distribution of Molecules Ejected in Laser Ablation*, American Institute of Physics, 27 may, 1997.
- ¹⁸ Utgikar Vivek, *Interpretation of Second Virial Coefficient*, J. Chem. Educ., 2000, 77, p. 1409.
- ¹⁹ Vâlcu R., Dobrescu V., *Termodinamica proceselor ireversibile*, Editura Tehnică, București, 1982.
- ²⁰ Marzacco Charles J., *The Enthalpy of Decomposition of Hydrogen Peroxide: A General Chemistry Calorimetry Experiment*, J. Chem. Educ., 1999, 76, p. 1517.
- ²¹ Yi, Liang; Sheng-Lu, Kuang; Song-Sheng, Qu., *Some Views in the Internal Energy and Enthalpy of Gases*, J. Chem. Educ., 1995, 72, p. 408.
- ²² Kennedy Sr., Alvin P., *Determination of Enthalpy of Vaporization Using a Microwave Oven*, J. Chem. Educ., 1997, 74, p. 1231.
- ²³ Karunakaran K., *Determination of solution enthalpy: An easy and simple method (CEC)*, J. Chem. Educ. 1979, 56, p. 389.
- ²⁴ Holm Jan Lutzow, *Enthalpy cycles in inorganic chemistry*, J. Chem. Educ., 1974, 51, p. 460.
- ²⁵ Das M. N., *Adiabatic irreversible compression of an ideal gas*, J. Chem. Educ., 1986, 63, p. 27.
- ²⁶ Chang O. K., *Calculation of the reversibility factor for an irreversible adiabatic process of an ideal gas*, J. Chem. Educ., 1985, 62, p. 108.
- ²⁷ Halpern Arthur M., Gozashti Saeed, *An improved apparatus for the measurement of the Joule-Thomson coefficient of gases*, J. Chem. Educ., 1986, 63, p. 1001.
- ²⁸ Meyer Edwin F., *The Carnot cycle revisited*, J. Chem. Educ., 1988, 65, p. 873.
- ²⁹ Ochs Raymond S., *Thermodynamics and Spontaneity*, J. Chem. Educ., 1996, 73, p. 952.
- ³⁰ Baron Maximo, *With Clausius from energy to entropy*, J. Chem. Educ., 1989, 66, p. 1001.
- ³¹ Hong-Yi Lee, *A New Approach to Entropy and the Thermodynamic Temperature Scale*, J. Chem. Educ., 1994, 71, p. 853.
- ³² Marchidan D. I., Ciopec M., *Temperatura. Scări , metode și mijloace de măsură*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
- ³³ Howard Irmgard K., *S is for Entropy. U is for Energy. What Was Clausius Thinking?*, J. Chem. Educ., 2001, 78, p. 505.

- ³⁴ Vamvakis Steven N., Schmuckler Joseph S., *Teaching about "why do chemical reactions occur": Gibbs free energy (HSF)*, J. Chem. Educ., 1977, 54, p. 757.
- ³⁵ Greaves Ronald J., Schlecht Kenneth D., *Gibbs free energy: The criteria for spontaneity (TD)*, J. Chem. Educ., 1992, 69, p. 417.
- ³⁶ Liley Peter E., *Can a Carnot cycle ever be totally reversible? (LTE)*, J. Chem. Educ., 1993, 70, p. 868.
- ³⁷ Oesper R. E., *(Julius) Robert Mayer (1814-78)*, J. Chem. Educ., 1942, 19, p. 134.
- ³⁸ Dannhauser Walter, *Phase equilibrium, chemical equilibrium, and a test of the third law: Experiments for physical chemistry*, J. Chem. Educ., 1980, 57, p. 681.
- ³⁹ Araujo Roger J., *Potential Functions in Chemical Thermodynamics*, J. Chem. Educ., 1998, 75, p. 1490.
- ⁴⁰ Robinson P. J., *Chemical potentials and the Gibbs-Duhem equation*, J. Chem. Educ., 1970, 47, p. 160.
- ⁴¹ Kildahl Nicholas K., *Journey around a Phase Diagram*, J. Chem. Educ., 1994, 71, p. 1052.
- ⁴² Bradley D., *Critical chemistry*, New Scientist, 6th August, 1994, Vol. 143, Nr. 1937.
- ⁴³ *A Simple Experiment for Demonstration of Phase Diagram of Carbon Dioxide*, J. Chem. Educ., 1996, 73, p. 837.
- ⁴⁴ Bessonette Paul W. R., White Mary Anne, *Realistic Thermodynamic Curves Describing a Second-Order Phase Transition*, J. Chem. Educ., 1999, 76, p. 220.
- ⁴⁵ Tanner McCarron, *Raoult's Law*, Chemical Engineering, 28, 1999.
- ⁴⁶ Axente D., Abrudean M., Bâldea A., *Separarea Izotopilor ¹⁵N, ¹⁸O, ¹⁰B, ¹³C, prin schimb isotopic*, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 1994.
- ⁴⁷ Chung T. J., Hoffman G. W., Eissenthal K. B., Chem. Phys. Lett., 1974, 25, p. 201.
- ⁴⁸ Canagaratna S. G., *The definition of the rate of a chemical reaction (TE)*, J. Chem. Educ., 1973, 50, p. 200.
- ⁴⁹ Chesick John P., *Interactive program system for integration of reaction rate equations (CS)*, J. Chem. Educ., 1988, 65, p. 599.
- ⁵⁰ *Chemistry Time: Factors Affecting the Rate of a Chemical Reaction*, J. Chem. Educ., 1998, 75, 1120A.
- ⁵¹ Boring Wayne C., McMillan Ernest T., *A safe and simple demonstration of the effect of temperature on reaction rate*, J. Chem. Educ., 1983, 60, p. 414.
- ⁵² Leenson Ilya A., *Old Rule of Thumb and the Arrhenius Equation*, J. Chem. Educ., 1999, 76, p. 1459.
- ⁵³ Laidler Keith J., *The development of the Arrhenius equation*, J. Chem. Educ., 1984, 61, p. 494.
- ⁵⁴ Houser John J., *Estimation of A° in reaction-rate studies (CS)*, J. Chem. Educ., 1982, 59, p. 776.
- ⁵⁵ Ball David W., *Kinetics of Consecutive Reactions: First Reaction, First-Order; Second Reaction, Zero Order*, J. Chem. Educ., 1998, 75, p. 917.
- ⁵⁶ Kay G., *Bateman Equations Simplified for Computer Usage*, J. Chem. Educ., 1988, 65, p. 970.
- ⁵⁷ Benson S.W., *Kinetics of Consecutive Reactions*, J. Chem. Phys., 1952, 20, p. 1605.
- ⁵⁸ Lysenko A. P., Plyrusnin V. G., Zhur. Fiz. Khim, 1958, 32, p. 1074.
- ⁵⁹ Marasinghe P. A. B., Wirth, L. M., *A graphical solution of the second-reaction rate constant of a two-step consecutive first-order reaction*, J. Chem. Educ., 1992, 69, p. 285.
- ⁶⁰ Michaelis L., Menten M. L., Biochem. Z., 1913, 49, p. 333.
- ⁶¹ Laidler K. J., *The Chemical Kinetics of Enzyme Action*, Clarendon Press, London, 1958.
- ⁶² Glasser L., *Rates of bimolecular heterogeneous reactions following the Langmuir-Hinshelwood mechanism*, J. Chem. Educ., 1979, 56, p. 22.
- ⁶³ Bluestone Sydney Yan, Kin Y., *A Method to Find the Rate Constants in Chemical Kinetics of a Complex Reaction*, J. Chem. Educ., 1995, 72, p. 884.
- ⁶⁴ Wright James S., *Kinetic model of a thermal explosion*, J. Chem. Educ., 1974, 51, p. 457.
- ⁶⁵ Oyama S. Ted, Somorjai Gabor A., *Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis*, J. Chem. Educ., 1988, 65, p. 765.
- ⁶⁶ Bell R. P., Higginson W. C. E., Proc. Roy. Soc., London Ser., 1949, A. 197, p. 141.
- ⁶⁷ Bell R. P., Clunie J. C., Nature, 1951, 167, p. 363.
- ⁶⁸ Bazsa Gyorgy, Nagy Istvan P., Lengyel Istvan, *The nitric acid/nitrous acid and ferriin/ferriin system: A reaction that demonstrates autocatalysis, reversibility, pseudo orders, chemical waves, and concentration jump*, J. Chem. Educ., 1991, 68, p. 863.
- ⁶⁹ Dreisbach D. A., *Autocatalysis (TD)*, J. Chem. Educ., 1958, 35, A299.
- ⁷⁰ Lotka A. J., J. Phys. Chem., 14, 271, 1910.
- ⁷¹ Lotka A. J., J. Amer. Chem. Soc., 42, 1595, 1920.
- ⁷² Prigogine I., Nicolis G., J. Chem. Phys., 46, 3542, 1967.
- ⁷³ Cook G. B., Gray P., Knapp D. G., Scott S. K., J. Phys. Chem., 93, 2749, 1989.

-
- ⁷⁴ Alhumaizi K., Aris R., *Surveying a Dynamical System: A Study of the Gray-Scott Reaction in a Two Phase Reactor*, Pitman Research Notes in Mathematics, 341, Essex, Longman, 1995.
- ⁷⁵ Schneider K. R., Wilhelm T., *Model reduction by extended quasi-steady-state approximation*, Forschungsverbund Berlin e.V., WIAS, ISSN 0946-8633, Preprint No. 457, Berlin, 1998.
- ⁷⁶ Castellan G. W., *Physical Chemistry*, 2-nd Ed. Addison Westley Publ., Mento Parc California, 1971, p.68.
- ⁷⁷ Smith I. W., *Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reaction*, Butterworths, London, 1980.
- ⁷⁸ Schlecht K. D., *Diffusion of gases-kinetic molecular theory of gases (TD)*, J. Chem. Educ., 1984, 61, p. 251.
- ⁷⁹ Tyrrell H. J. V., *The origin and present status of Fick's diffusion law*, J. Chem. Educ., 1964, 41, p. 397.
- ⁸⁰ Crooks John E., *Measurement of diffusion coefficients*, J. Chem. Educ., 1989, 66, p. 614.
- ⁸¹ Trif D., *Ecuatii cu Derivate Parțiale*, Anul III Informatică, Lito. Universitatea "Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de Matematică, Cluj-Napoca, 1993.
- ⁸² Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., *The Theory of Rate Processes*, McGraw Hill, New York, 1941.
- ⁸³ Connors K. A., *Chemical kinetics. The Study of Reaction Rates in Solution*, VCH Publ. Inc. Weinheim, 1990, p. 200-243.
- ⁸⁴ Mahan Bruce H., *Activated complex theory of bimolecular reactions*, J. Chem. Educ., 1974, 51, p. 709.
- ⁸⁵ Zewail A. H., *Laser Photochemistry*, Science, 1988, 242, p. 1645.
- ⁸⁶ Hirst D. M., *Potential Energy Surface*, Taylor and Francis, London, 1985.
- ⁸⁷ Trular D. G., Steckler R., Gordon M. S., *Potential Energy Surface for dynamic poliatomic reactions*, Chem. Rev., 1987, 87, p. 181.
- ⁸⁸ Deen W. M., *Analysis of Transport Phenomena (Topics in Chemical Engineering)*, Oxford Univ. Press; ISBN: 0195084942, 1998.
- ⁸⁹ Silebi C. A., Schiesser W. E., *Computational Transport Phenomena: Numerical Methods for the Solution of Transport Problems*, Cambridge Univ. Press, ISBN: 0521556538, 1997.
- ⁹⁰ Slattery J. C., *Advanced Transport Phenomena*, Oxford Univ. Press, ISBN: 0198534116, 1975.
- ⁹¹ Cussler E. L., *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge Univ. Press; ISBN: 0521564778, 1997.