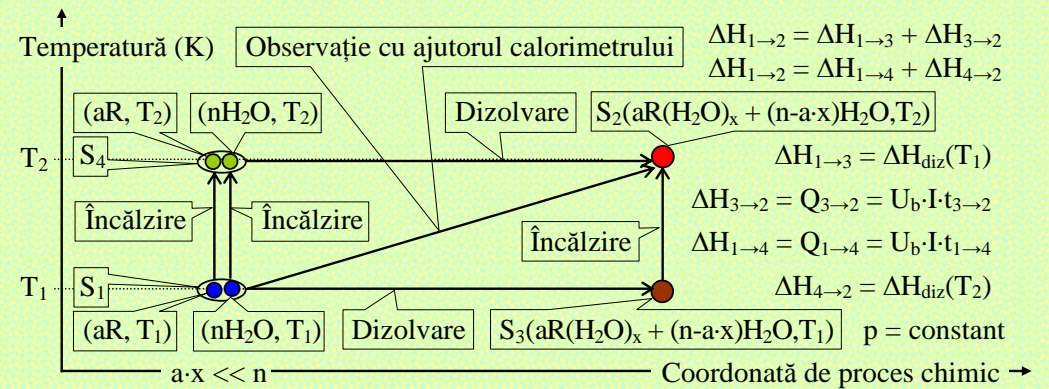


ISBN 978-973-86211-0-7

eISBN 978-606-93534-0-0

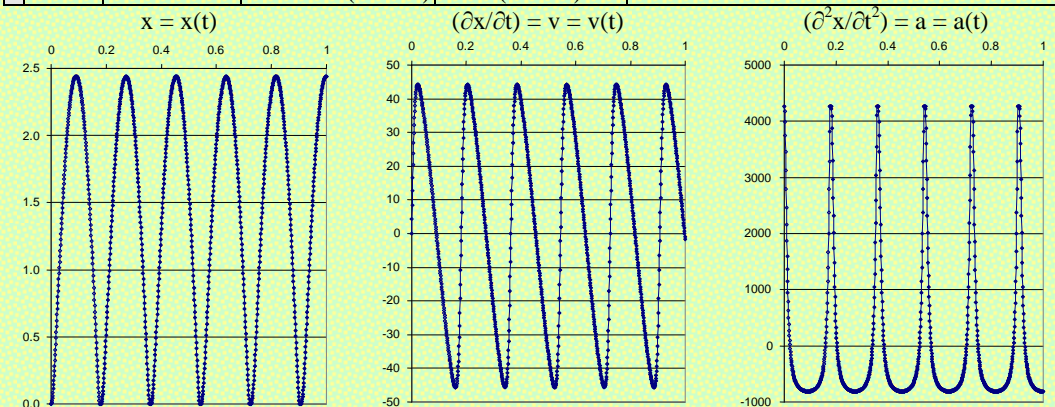
L. Jäntschi ► Chimie fizică - teorie, aplicații și probleme ► AcademicDirect

# Lorentz JÄNTSCHI



## Chimie fizică - teorie, aplicații și probleme

A	B	C	D	E
1	$n$	$x_n$	$dx/dt_n$	$a_n$
2	0	0	0	$=(0.532 \cdot (0.004 + C2 \cdot 0.01))^{(-5/3)} - 1013.25$
3	$=A2+1$	$=A2+1/1000$	$=C2+D2 \cdot (B3-B2)$	$=D2+(B3-B2) \cdot E2$



AcademicDirect  
2013

**Lorentz JÄNTSCHI**

**Chimie fizică -  
teorie, aplicații și probleme**

**AcademicDirect  
2013**



Editura AcademicDirect

<http://ph.academicdirect.org>

Colecția Didactic

**Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României**

**Jäntschi, Lorentz**

**Chimie fizică - teorie, aplicații și probleme / Lorentz Jäntschi.**

– Cluj-Napoca: Academicdirect, 2013

p. 150+6; 17 × 24 cm.

Bibliogr.

ISBN 978-973-86211-0-7

541

Toate drepturile asupra lucrării sunt rezervate. Reproducerea integrală sau parțială a textului sau ilustrațiilor este posibilă numai cu acordul prealabil scris al autorului.

Tiparul executat în regia proprie a autorului.

Bun de tipar: 3 Septembrie 2013.

Tiraj: 50 de exemplare.

Print ISBN 978-973-86211-0-7

Online eISBN 978-606-93534-0-0

## Prefață

### Cuvântul autorului

#### *Conf. Univ. Dr. Lorentz JÄNTSCHI*

Chimia, așa cum se poziționează ca disciplină fundamentală, este o punte între materia fizică și manifestarea biologică. Așa cum se remarcă din conținutul cărții "Chimie fizică - teorie, aplicații și probleme", Chimia fizică este descendentul chimiei care folosește intensiv matematica drept pilon principal de susținere deosebindu-se astfel de Biochimie, care folosește informatica. Experimentul, așa cum este el concretizat în fizică și chimie, și virtualizat în matematică și informatică, este ghid pentru stabilirea principiilor și regulilor de calcul. Având aceste elemente în minte, experiența scrierii, predării și efectuării de lucrări au făcut posibile realizarea acestui curs adresat studenților de la toate nivelele de studii.

#### *Despre autor*

Lorentz JÄNTSCHI a absolvit cursurile de lungă durată de Informatică (1995), Chimie și Fizică (1997) și a frecventat fără însă a finaliza  $3\frac{1}{2}$  din 4 ani de studii (1996) de Matematică, toate la Universitatea Babeș-Bolyai. A urmat un master în Inginerie agricolă (2002, USAMVCN) și două doctorate: în Chimie (2000, UBB) și în Horticultură (2010, USAMVCN). Este conducător de doctorat în Chimie din 2013 în urma susținerii unei teze de abilitare tridisciplinară (Chimie - Matematică - Informatică): Structură vs. Proprietate - Algoritmi și Modele.

### Cuvântul referenților

#### *Prof. Univ. Dr. Eugen CULEA*

Lucrarea "Chimie fizică - teorie, aplicații și probleme" elaborată de dr. Jantschi Lorentz se adresează studenților de la facultățile de inginerie sau științele naturii constituindu-se într-un instrument extrem de util pentru asimilarea cunoștințelor din domeniul Chimiei fizice. În același timp, lucrarea este, fără îndoială, și un material util specialiștilor din domeniul științelor naturii.

Lucrarea cuprinde o Introducere urmată de 3 capitole (Macro vs. Micro, Termodinamică, Aplicații experimentale) și se încheie cu o listă de Referințe. Fiecare dintre capitole conține o parte de aplicații care este menită să ajute aprofundarea cunoștințelor acumulate la capitolul respectiv.

Primul capitol, intitulat "Macro vs. Micro" introduce mărimile și măsurabilele specifice domeniului pe baza legăturii strânse între caracteristicile microscopice ale materiei și măsurabilele macroscopice accesibile experimental. Este definit aici conceptul de echilibru abordat de o manieră complexă, sub toate aspectele sale (mecanic, termic, chimic). Tot aici este introdus un nou concept, numărul de componente ale energiei, care se apropie de conceptul de grade de libertate generalizate introdus de Welch pentru calculul semnificației statistice a diferenței între două medii.

Capitolul doi, intitulat "Termodinamică" abordează studiul proceselor fizice și chimice care au loc cu transfer de căldură. Introducerea noțiunilor fundamentale se face de la experiment la teorie, pornind de la prezentarea unor experimente sugestive cu ajutorul cărora sunt apoi introduse relațiile cantitative între variațiile parametrilor de stare ale substanței. Formulele ce descriu procesele termodinamice sunt elaborate cu utilizarea instrumentelor și noțiunilor de statistică.

În sfârșit, capitolul al treilea, intitulat "Aplicații experimentale", prezintă o serie de aplicații experimentale referitoare la transformări chimice, fizice și respectiv fizico-chimice. Un element original, important pentru specificul domeniului ingineresc, este tratarea extinsă a modelului gazului real ca alternativă la prezentarea "clasică" a experimentelor de chimie-fizică, și care vizează utilizarea legii gazelor reale cu reducerea la minimum a erorilor de aproximare.

Lucrarea dovedește interesul deosebit pe care l-a manifestat autorul în scopul elaborării unui material cât mai interesant și, în același timp, cât mai expresiv și accesibil pentru cititor. Astfel, majoritatea figurilor ce ilustrează diversele capitole precum și majoritatea tabelelor în care sunt oferite date exemplificatoare sunt originale și foarte sugestive. Abordările teoretice, cu multe elemente originale, ilustrează și ele dorința autorului de a oferi cititorului un material cât mai interesant. Ținând cont de aspectele prezentate, putem concluziona ca lucrarea prezentată se constituie într-un material extrem de interesant și util pentru instruirea studenților, dar și o lectură interesantă și agreabilă pentru specialiști.

### ***Prof. Univ. Dr. Radu E. SESTRĂȘ***

Noua operă științifică elaborată de dl. Dr. Lorentz JĂNTSCHI, "Chimie fizică - teorie, aplicații și probleme", reprezintă a treia ediție a unei cărți de "Chimie fizică", scrisă de autor în tematica cursului universitar pentru studenții domeniului de studiu "Ingineria materialelor". Dacă în primele două ediții, scrise în co-autorat (Jăntschii L, Ungureșan ML, 2001, Chimie fizică: cinetică și dinamică moleculară, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca; Ungureșan ML, Jăntschii L, 2005, Termodinamică și cinetică chimică, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca), au fost abordate în principal procesele chimico-fizice care se desfășoară în soluții, în prezenta ediție s-a alocat un spațiu mai amplu proceselor în fază gazoasă.

Relevanța activitatei academice și de cercetare, precum și experiența consistentă a profesorului Lorentz JĂNTSCHI, se concretizează în această operă, structurată în trei capitole, ca o binevenită continuare a edițiilor precedente. În prima parte, sunt sintetizate legăturile dintre caracteristicile microscopice ale materiei și măsurabilele macroscopice, definindu-se conceptul de echilibru într-o manieră complexă, mecanică, termică, chimică, și introducându-se un concept original pentru numărul de componente ale energiei (capitolul 'Macro vs. Micro'). Urmează studiul proceselor fizice și chimice care au loc cu transfer de căldură, în care procesele termodinamice sunt analizate prin utilizarea instrumentelor specifice și noțiunilor de statistică (capitolul 'Termodinamică'). Aplicațiile experimentale din ultima parte se referă la obținerea oxigenului în laborator și studiul legii gazelor, studiul difuziei în stare gazoasă și al vitezelor moleculare, determinarea căldurii de topire și a capacității calorice în fază solidă, determinarea transferului de căldură în soluții și calibrarea instrumentației, determinarea căldurii de reacție, determinarea maselor moleculare, studiul vitezei de reacție, aplicații de calcul (capitolul 'Aplicații experimentale').

Este de apreciat modul în care autorul reușește să integreze problematicile abordate într-o lucrare deosebit de utilă și, totodată, relativ facilă studenților, în special de la facultățile de inginerie și științele naturii, dar și complexă, incluzând pe lângă aspecte 'clasice' și unele noi, inedite, la cel mai înalt nivel academic și de cercetare în domeniu. Capacitatea de înțelegere și integrare a cunoștințelor, experiența autorului ilustrată de numeroasele domenii în care îi sunt indexate lucrările în bazele de date academice se regăsesc armonios și în prezenta lucrare, cu nuanțe multi- și transdisciplinare.

A rezultat o lucrare de interes științific, utilă atât pentru studenți, cât și pentru specialiștii din domeniu. Reușita demersului științific este completată și de rigoarea informației de specialitate, îmbinarea problemelor consacrate cu unele noi, originale (ex. conceptul referitor la numărul de componente ale energiei; conceptul de pondere "clasică" a experimentelor de chimie-fizică care vizează utilizarea legii gazelor reale cu reducerea erorilor de aproximare etc.), precum și de ținuta grafică a lucrării.

### ***Prof. Univ. Dr. Mugur C. BĂLAN***

Lucrarea "Chimie fizică - teorie, aplicații și probleme" reprezintă o incursiune științifică surprinzătoare și inedită într-un "univers termodinamic" aflat atât la granița dintre fizică și chimie, cât și la granița dintre macroscopic și microscopic. Prima "frontieră" este sugerată chiar de titlul lucrării, a doua fiind relevată în cuprinsul acesteia.

Este remarcabil faptul că prin conținutul lucrării, în zona de joncțiune dintre domeniile

menționate a fost identificată termodinamica fundamentală, aceasta reprezentând "spațiul de manifestare" pentru ideile enunțate și demonstrate în lucrare, ceea ce conferă un grad de originalitate deosebit de ridicat acestui material, nu numai din punct de vedere științific, ci și din punct de vedere didactic.

Pornind de la această observație, se remarcă faptul că deși urmărește tematica unui curs universitar de chimie fizică, lucrarea depășește condiția unui "simplu" curs și prezintă potențialul unei lucrări de referință pentru modul în care pot fi integrate noțiuni și informații din domenii diverse, cu menținerea în același timp a unui caracter unitar și coerent.

Printr-o abordare riguroasă din punct de vedere științific, lucrarea reușește prin utilizarea ingenioasă și originală a unui aparat matematic elegant, să extragă din toate domeniile pe care le explorează, informații și enunțuri de cea mai mare importanță pentru ingineria termică, fiind adresată de autor în primul rând studenților de la specializarea ingineria materialelor.

Lucrarea introduce și clarifică o serie de noțiuni fundamentale, importante pentru studenți, pentru specialiștii din fizică și chimie, dar și pentru ingineri.

Având în vedere că lucrarea abordează toate aspectele studiate din trei puncte de vedere: teorie, aplicații și probleme, perspectiva pe care o asigură asupra acestor aspecte studiate este completă și extrem de utilă pentru cititor în general și pentru implementarea practică în particular.

Prin furnizarea unor cunoștințe teoretice fundamentale și prin prezentarea unor aplicații tehnice inedite dar sugestive și foarte bine alese, lucrarea contribuie la dezvoltarea unor competențe și aptitudini multiple și complexe.

Este remarcabil și din păcate prea puțin întâlnit în cursurile universitare moderne, faptul că lucrarea se bazează pe noțiuni teoretice de bază, în forma originală în care acestea au fost enunțate, unele cu mai bine de 300 ani în urmă. Lista referințelor bibliografice include lucrări originale ale unor oameni de știință ale căror contribuții au definit conceptele pe baza cărora s-au dezvoltat domeniile științifice abordate în lucrare: chimie, fizică, matematică, etc. (Ex: Abel, Bohr, Boltzmann, Bose, Carnot, Clapeyron, Clausius, Dalton, Debye, Dirac, Dulong, Einstein, Euler, Fermi, Fisher, Gauss, Green, Heisenberg, Jacobi, Joules, Kelvin, Kirchhoff, Lagrange, Maxwell, Meyer, Nernst, Newton, Noble, Petit, Riemann, Schrödinger, Stirling, Welch, etc.). Această "întoarcere la origini" este deosebit de benefică pentru "spiritul" surprinzător în care a fost scrisă lucrarea. Din acest punct de vedere este remarcabilă modalitatea în care au fost preluate informațiile științifice originale și au fost prelucrate prin cele mai moderne metode matematice și informatice.

Recomand cu căldură lectura lucrării, tuturor celor care se vor găsi "față în față" cu aceasta.

## Cuprins

<b>Introducere</b> .....	<b>1</b>
<b>Macro vs. micro</b> .....	<b>2</b>
<i>Funcția de măsurare</i> .....	2
<i>Cantitatea de substanță</i> .....	5
<i>Echilibrul mecanic și presiunea</i> .....	7
<i>Echilibrul termic și temperatura</i> .....	8
<i>Echilibrul chimic și compoziția</i> .....	10
<i>Starea de echilibru și parametrii de stare</i> .....	12
<i>Sistemele de particule și metoda rarefacției</i> .....	14
<i>Distribuția multinomială după energii și maximizarea șansei de observare</i> .....	16
<i>Entropia din numărul de stări energetice</i> .....	18
<i>Modelul gazului ideal</i> .....	18
<i>Distribuția Maxwell după viteze</i> .....	19
<i>Distribuția după viteze pentru un număr oarecare de componente ale energiei</i> .....	24
<i>Legea gazului ideal și relația între temperatură și viteza moleculelor</i> .....	26
<i>Gaze ideale cu molecule din mai mulți atomi</i> .....	27
<i>Analiză spectrală</i> .....	29
<i>Distribuția după stări energetice Jüttner</i> .....	30
<i>Distribuția după stări energetice Fermi-Dirac</i> .....	31
<i>Distribuția după stări energetice Bose-Einstein</i> .....	33
<i>Aplicații de calcul</i> .....	35
<b>Termodinamică</b> .....	<b>43</b>
<i>Energia internă a ansamblurilor moleculare și echilibrul chimic</i> .....	43
<i>Procese elementare</i> .....	46
<i>Efectuarea de lucru mecanic și procese cvasistatice</i> .....	46
<i>Dilatarea</i> .....	46
<i>Schimbul de căldură și echilibrul termic</i> .....	47
<i>Dilatarea cvasistatică izotermă a gazului ideal</i> .....	47
<i>Principiul I al termodinamicii</i> .....	48
<i>Procese adiabatică și măsurarea variației energiei interne</i> .....	48
<i>Căldura în procesele ciclice</i> .....	49
<i>Capacități calorice. Calorimetrul. Entalpia</i> .....	49
<i>Cinetica dizolvării</i> .....	53
<i>Ecuații de stare și transformări infinitezimale ale parametrilor de stare</i> .....	57

<i>Procese în sisteme închise și/sau fără schimbări în structura chimică</i> .....	59
<i>Determinarea coeficientului Joule-Thomson</i> .....	61
<i>Umplerea rapidă cu aer a unui container și generalizarea principiului I</i> .....	62
<i>Variații ale energiei interne. Experimentul lui Joule. Relația dintre <math>C_p</math> și <math>C_v</math></i> .....	64
<i>Procese adiabatică</i> .....	67
<i>Transformarea adiabatică a gaz ideal și legătura cu cea cvasistatică izotermă</i> .....	68
<i>Ciclul Carnot. Scala termodinamică de temperatură</i> .....	69
<i>Sensul proceselor spontane. Entropia și legătura cu distribuția stărilor energetice</i> .....	71
<i>Măsurarea entropiei. Energiile Helmholtz și Gibbs</i> .....	74
<i>Entropia ca funcție de stare din procese reversibile</i> .....	74
<i>Măsurarea entropiei</i> .....	76
<i>Energiile Helmholtz și Gibbs</i> .....	79
<i>Ecuația fundamentală a termodinamicii și principiul al III-lea</i> .....	79
<i>Principiul III al termodinamicii</i> .....	81
<i>Potențialele Mie, Lenard-Jones și Morse. Potențialul chimic</i> .....	82
<i>Aplicații de calcul</i> .....	84
<b>Aplicații experimentale</b> .....	102
<i>Obținerea oxigenului în laborator și studiul legii gazelor</i> .....	102
<i>Studiul difuziei în stare gazoasă și al vitezelor moleculare</i> .....	109
<i>Determinarea căldurii de topire și a capacității calorice în fază solidă</i> .....	113
<i>Determinarea transferului de căldură în soluții și calibrarea instrumentației</i> .....	119
<i>Determinarea căldurii de reacție</i> .....	127
<i>Determinarea maselor moleculare</i> .....	134
<i>Studiul vitezei de reacție</i> .....	139
<i>Aplicații de calcul</i> .....	143
<b>Referințe</b> .....	147

## Introducere

Lucrarea 'Chimie fizică - teorie, aplicații și probleme' este a treia ediție a unei cărți scrisă de autor în tematica cursului universitar 'Chimie fizică' pentru studenții anului II din domeniul de studiu Ingineria materialelor, având ca ediții precedente [<sup>1</sup>] și [<sup>2</sup>], scrise în coautorat.

În această ediție sunt o serie de diferențe majore față de precedentele ediții. Astfel, dacă în precedentele ediții este acoperit mai consistent domeniul proceselor care se desfășoară în soluții, în această ediție este acordat un spațiu mai larg proceselor în fază gazoasă.

Prima parte, intitulată 'Macro vs. micro' introduce mărimile și măsurabilele specifice domeniului prin intermediul legăturii intrinseci între caracteristicile microscopice ale materiei și măsurabilele macroscopice ale observației, definește cadrul complex al conceptului de echilibru privit sub toate aspectele sale: mecanic, termic și chimic. Sunt în acest capitol revizitate demonstrații clasice pentru distribuțiile după energie ale particulelor în diferite ipoteze de lucru. Un concept nou este introdus aici, numărul de componente ale energiei, un concept similar conceptului de grade de libertate din sistemele mecanice cu legături, însă în forma în care este introdus și prin exemplificările făcute acest concept se apropie mult mai mult de conceptul de grade de libertate generalizate introdus de Welch pentru calculul semnificației statistice a diferenței între două medii ce provin din eșantioane de volume și varianțe inegale [<sup>3</sup>].

A doua parte, intitulată 'Termodinamică' acoperă din punct de vedere teoretic studiul proceselor fizice și chimice care au loc cu transfer de căldură. Construcția demersului didactic este realizată de la experiment la teorie, având ca punct de start experimente (unele clasice, altele noi) care susțin ecuațiile matematice cu ajutorul cărora se exprimă relații cantitative între variațiile parametrilor de stare ale substanței. Ecuațiile matematice ce caracterizează procesele termodinamice sunt derivate pe cale statistică făcând uz de legătura macro-micro, așa cum a fost ea ilustrată în prima parte.

A treia parte cuprinde aplicații experimentale care referă transformări chimice (obținerea oxigenului, căldura de reacție, viteza de reacție), transformări fizice (difuzia, topirea) și respectiv fizico-chimice (dizolvarea). Un element de noutate care este important pentru specificul domeniului ingineresc este prezent în această parte a cărții, și anume ponderea 'clasică' a experimentelor de chimie-fizică care vizează utilizarea legii gazelor ideale este deplasată aici către experimentele care vizează utilizarea legilor gazelor reale, în scopul reducerii la minimum a erorii de aproximare. De aceeași reducere la minimum a erorii de aproximare beneficiază și partea de prelucrare și interpretare a datelor din cadrul experimentelor ce vizează transferul de căldură.

## Macro vs. micro

### Funcția de măsurare

Știința, așa cum o cunoaștem noi astăzi, ne oferă răspunsuri la o serie de probleme practice. În fapt, principiile și legile chimice, fizice și chiar matematice au luat naștere din observarea fenomenelor.

În acest sens, conceptul de funcție matematică este strâns legat de conceptul de măsurare. Definiția funcției matematice este reprezentarea informațională a modalității noastre de observare. În ambele cazuri, al funcțiilor matematice, și al măsurătorilor experimentale avem asigurate două caracteristici ale relației între elementele observate și proprietățile acestora (v. Fig. 1). 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).

Relații binare			
RE	Reflexive	$(a,a) \in RE$	$=, \subseteq,  , \leq$
CR	Coreflexive	$(a,b) \in CR$ atunci $a=b$	$=$
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 $a=b$	$\leq$
AS	Asimetrice	$(a,b) \in AS$ atunci $(b,a) \notin AS$	IH, $<$
TS	Tranzitive	$(a,b), (b,c) \in TS$ atunci $(a,c) \in TS$	$=, <, \subseteq,  , \Rightarrow, IH$
TL	Totale	$(a,b) \in TL$ sau $(b,a) \in TL$	$\leq$
TC	Trihotome	exact una din $(a,b) \in TL, (b,a) \in TL, a=b$	$<$
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 = 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	
Id	Nume	Definiție	Reprezentanți

Fig. 1. Caracteristici ale relațiilor binare

Nici o altă caracteristică 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 (v. Fig. 2).

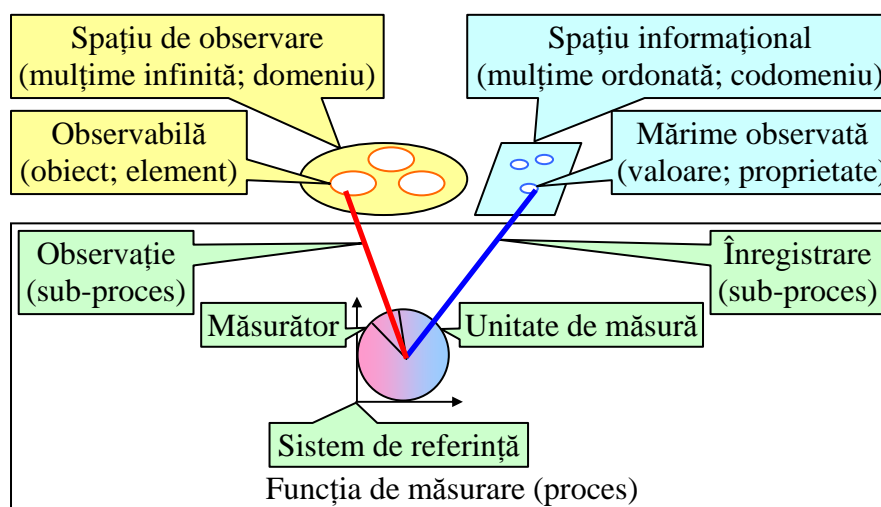


Fig. 2. Măsurarea e o funcție

Există o serie de variabile implicit asociate funcției de măsură, cele mai importante fiind cele legate de spațiu (coordonatele observației) și timp (momentul observației).

În acest sens, se poate merge puțin mai departe, pentru a evidenția limitele măsurătorilor noastre. Astfel, există o serie de probleme nerezolvate în fizică:

- ÷ Prin ce diferă spațiul de timp? (coordonata spațiu-timp)
- ÷ Este coordonata spațiu-timp fundamental continuă sau discretă? (dincolo de capacitatea noastră de observare)
- ÷ Este posibil ca sistemul de referință spațiu-timp să posede mai mult de 4 dimensiuni? (3 coordonate de distanță și una de timp)
- ÷ Sunt motive fizice să existe alt univers în afara celui observabil? (univers non-observabil)

În sensul celor de mai sus, este perfect justificat să se definească starea unei observabile prin intermediul unei funcții de undă având ca domeniu un spațiu-timp real iar ca codomeniu o coordonată complexă a cărei amplitudine să semnifice probabilitatea unei configurații a sistemului.

Într-adevăr, în 1926 Schrödinger [4] formulează ecuația ondulatorie a mecanicii cuantice a cărei soluție este o funcție de probabilitate (Ecuația lui Schrödinger):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}\Psi$$

unde  $\Psi$ : funcție de undă ce dă amplitudinea probabilității pentru diferite configurații ale sistemului la diferite momente de timp ( $|\Psi(x,y,z,t)|^2$  este densitatea de probabilitate de a găsi particula la coordonata  $(x,y,z)$  și momentul de timp  $t$ );  $i\hbar\partial/\partial t$ : operatorul energiei;  $i$ : este unitatea

imaginară ( $i = \sqrt{-1}$ );  $\hbar$ : constanta lui Planck redusă ( $\hbar = h/2\pi$ );  $h = 6.62606 \cdot 10^{-34}$  J·s;  $\hat{H}$ : operatorul Hamilton ( $\hat{H} = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m$ );  $\nabla^2$ : operatorul Laplace ( $\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$ ).

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" (v. Fig. 3).

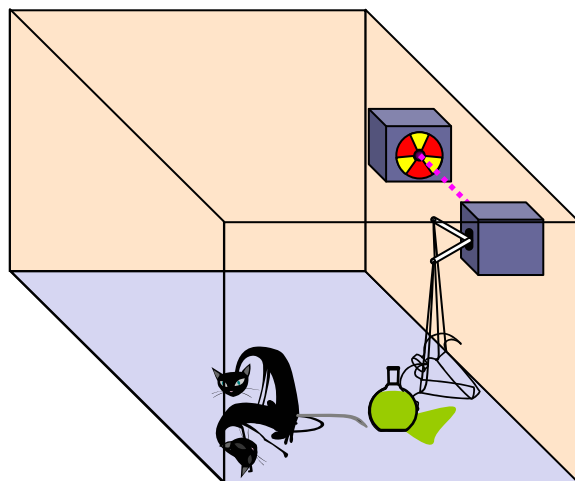


Fig. 3. Pisica lui Schrödinger

Mergând mai departe, în 1927 Heisenberg stabilește un principiu cu privire la limitele funcției de măsură - Principiul incertitudinii (Heisenberg) [5]. Principiul 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:

$$\sigma_x \sigma_{\dot{x}} \geq \frac{\hbar}{2}$$

unde  $\sigma_x$  este abaterea standard a coordonatei spațiale iar  $\sigma_{\dot{x}}$  este abaterea standard a derivatei în raport cu timpul a coordonatei spațiale.

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 ( $\hbar = h/2\pi$ ) și acest fapt este independent de metoda sau instrumentul de măsură, și ține strict de natura ondulatorie a universului (v. Fig. 4).



Fig. 4. Amplitudinea probabilității  $\Psi(x)$  într-un caz unidimensional și densitatea de probabilitate

Sistemele posedă o structură intrinsecă care se reflectă prin intermediul funcției de măsură. În acest sens este ilustrativ exemplul structurii universului (Fig. 5).

Structură				Proprietate
[-]	[-]	[-]	Univers	Întreg spațiul de observare
	[-]	[-]	Energie radiantă	Viteză comparabilă cu viteza luminii
		[-]	Radiații $\beta, \gamma$	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

Fig. 5. Structura universului

### Cantitatea de substanță

Figura de mai sus (Fig. 5) desfășoară structura materialelor până la nivelul de compus chimic, însă acesta nu este ultimul nivel de structură. La rândul său, compusul chimic posedă o structură și este alcătuit din atomi. Nici atomul nu este ultimul nivel de structură, fiind la rândul său alcătuit din nucleoni și electroni.

Indiferent de nivelul de structură la care ne referim numărul de particule (compuși chimici, atomi, electroni) la nivel macroscopic (observabil cu ochiul liber sau cu instrumente limitate de mărire) cuprins într-un spațiu de volum definit este imens. Din acest motiv pentru a face referire la macrocantități este nevoie de o unitate de măsură corespunzătoare. Aceasta este molul.

Molul este cantitatea de particule (molecule, ioni, atomi, electroni, altele asemenea sau grupuri ale acestora) al căror tip trebuie specificat și al căror număr este egal cu numărul de atomi de carbon existenți în 0.012 kg (12g) din izotopul acestuia  $^{12}\text{C}$ .

Astfel, cantitatea de particule (impropriu spus "cantitate de substanță") se poate exprima prin intermediul numărului de particule (N) sau prin intermediul numărului de moli (n) iar între aceste două modalități de exprimare există relația:

$$n = \frac{N}{N_A}$$

în care  $N_A$  este numărul lui Avogadro și exprimă valoarea aproximativă a numărului de atomi de carbon existenți în 0.012 kg (12g) din izotopul acestuia  $^{12}\text{C}$ :  $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Prin intermediul cantității de substanță o serie de proprietăți observate au caracter intensiv și extensiv:

$$X_m = \frac{X}{n}$$

în care  $X$  nominalizează oricare proprietate extensivă (care depinde de cantitatea de substanță) iar  $X_m$  nominalizează proprietatea intensivă corespondentă (care nu mai depinde de cantitatea de substanță).

Energia ca atribut al unei substanțe și consecința a structurii sale atomice, moleculare sau agregate este o mărime intensivă în timp ce energia specifică este corespondentul intensiv al energiei. Similar, energia liberă - eliberată sau absorbită într-un proces este o mărime extensivă în timp ce potențialul chimic este mărimea intensivă asociată. Capacitatea calorică este cantitatea de căldură ce produce schimbarea temperaturii cu 1K și este o mărime extensivă, și capacitatea calorică specifică este mărimea intensivă asociată.

Masa este proprietate extensivă ( $M$ ), iar masa molară ( $M_m$ ) este proprietate intensivă. Volumul ( $V$ ) este o proprietate extensivă în timp ce volumul molar ( $V_m$ ) este o proprietate intensivă. Concentrația (molară, molală, procentuală) este o mărime intensivă:

$$n = \frac{M}{M_m} = \frac{V}{V_m}, c_M = \frac{n}{V_S}, c_m = \frac{n}{m_S}, c_{\%m} = \frac{m_d}{m_S}, c_{\%v} = \frac{V_d}{V_S}$$

Se poate remarca că concentrația molară variază cu temperatura, deoarece volumul variază cu temperatura, în timp ce molalitatea este o mărime independentă de temperatură. Se numește o soluție diluată, o soluție ce conține cel mult  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  de solut. În soluțiile diluate ionii de solut sunt separați de cel puțin 10 molecule de solvent. O altă mărime frecvent utilizată la amestecuri este fracția molară  $x_j$  (a componentului  $j$ ) din amestecul cu  $J$  ( $j \in J$ ) componenți:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j}$$

Se poate demonstra că fracția molară este o mărime intensivă. Astfel, fie un amestec  $P$  cu compoziția exprimată prin raportul numărului de molecule din fiecare component  $j$  în amestec  $\alpha_1 : \alpha_2 : \dots : \alpha_J$  (cum ar fi pentru  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ,  $\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 = 2 : 4 : 2 = 1 : 2 : 1$ ), și numărul de moli  $n$ .

Din cele  $N = n \cdot N_A$  molecule ale amestecului, pentru a respecta proporția, numărul de molecule din componentul  $j$  este  $N_j = N \cdot \alpha_j / \sum_j \alpha_j$ . Frația molară a amestecului este:

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

Expresia rezultată nu depinde decât de compoziție și nu depinde de numărul de moli sau molecule implicate așa că este o mărime intensivă.

Densitatea este o mărime intensivă. În cazul unui amestec cu  $J$  componenți:

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

În formula de mai sus intervin numai mărimi intensive ( $x_j$ ,  $M_j$  și  $V_m$ ) și astfel definește o mărime intensivă.

Presiunea, într-un sistem în echilibru, este o mărime intensivă atâta timp cât valoarea acesteia în sistem este egală cu valoarea acesteia în orice parte a acestuia.

Temperatura, într-un sistem în echilibru, este o mărime intensivă atâta timp cât valoarea acesteia în sistem este egală cu valoarea acesteia în orice parte a acestuia.

În final trebuie făcută remarca că conceptul de mărime intensivă referă macrocantități și își pierde sensul la nivel microscopic. Luând doar temperatura ca exemplu, în spațiu este de câteva grade Kelvin, în timp ce obiectele care se deplasează (cum ar fi o rachetă sau un meteorit) pot ajunge la temperaturi de câteva mii de grade Kelvin, așa cum rezultă din teoria cinetico-moleculară.

### Echilibrul mecanic și presiunea

Principiile mecanicii Newtoniene definesc cadrul în care se stabilesc interacțiunile de natură mecanică la nivel microscopic [6]. Prima lege statuează că dacă asupra unui obiect rezultanta forțelor care acționează asupra sa este nulă, atunci viteza sa este constantă - fie obiectul este în repaus (și viteza este nulă) fie se mișcă pe o linie dreaptă cu viteză constantă (și viteza sa este nenulă). A doua lege face legătura între forță și accelerație prin intermediul masei ( $F=m \cdot a$ ) în timp ce a treia lege definește regula acțiunii și reacțiunii - la o forță aplicată asupra unui corp acesta răspunde cu o forță egală și de semn contrar.

Sumarizând, o consecință imediată a primului principiu este că condiția necesară și suficientă ca o particulă să se afle în echilibru este ca suma forțelor care acționează asupra sa să fie nulă. Pentru un sistem de particule există o a doua impunere, și anume ca și suma momentelor forțelor să fie nulă. Un concept foarte util în analiza sistemelor chimice este conceptul de presiune. Conceptul de presiune este derivat din conceptul de forță, și astfel este ușor de imaginat la suprafața de contact. În acest sens, presiunea se definește ca raportul dintre forță și suprafața pe care această forță acționează.

Putem folosi presiunea pentru a defini noțiunea de echilibru mecanic. Dacă ne imaginăm două sisteme, fiecare caracterizate de o presiune, un volum și o temperatură aflate în contact acestea se află în echilibru mecanic dacă cele două presiuni sunt egale. Este ușor de evidențiat pentru două gaze, atunci când peretele ce le separă este mobil (v. Fig. 6). De asemenea, se poate observa în Fig. 6 că din construcția experimentului pot rezulta și alte impuneri care stabilesc condițiile în care se realizează echilibrul (cum este  $V_1+V_2=V_1'+V_2'$  sau faptul că până la stabilirea echilibrului mecanic este necesar un interval de timp).

$p_{i1} \neq p_{i2}$	$S_1[p_{i1}, V_{i1}, T_{i1}]$	$S_2[p_{i2}, V_{i2}, T_{i2}]$	dezechilibru mecanic
$p_f = p_{f1} = p_{f2}$	$S_1[p_f, V_{f1}, T_{f1}]$	$S_2[p_f, V_{f2}, T_{f2}]$	echilibru mecanic
Impunere constructivă: $V_{i1} + V_{i2} = V_{f1} + V_{f2}$			

Fig. 6. Stabilirea echilibrului mecanic prin intermediul presiunilor

Unitatea în S.I. pentru presiune este pascalul (Pa),  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ . Tabelul de mai jos listează și alte unități de măsură și expresiile de conversie a acestora (v. Tab. 1).

	Pa	bar	at	atm	Torr	psi
1Pa=	1	$10^{-5}$	$1.0197 \cdot 10^{-5}$	$9.8692 \cdot 10^{-6}$	$7.5006 \cdot 10^{-3}$	$1.450377 \cdot 10^{-4}$
1bar=	$10^5$	1	1.0197	0.98692	750.06	14.50377
1at=	98066.5	0.980665	1	0.9678411	735.5592	14.22334
1atm=	101325	1.01325	1.0332	1	760	14.69595
1Torr=	133.3224	$1.333224 \cdot 10^{-3}$	$1.359551 \cdot 10^{-3}$	$1.315789 \cdot 10^{-3}$	1	$1.933678 \cdot 10^{-2}$
1psi=	6894.8	$6.8948 \cdot 10^{-2}$	$7.03069 \cdot 10^{-2}$	$6.8046 \cdot 10^{-2}$	51.71493	1
1Pa=	Presiunea corespunzătoare exercitării unei forțe de 1N pe o suprafață de $1\text{m}^2$					
1bar=	Presiunea aproximativ egală cu presiunea atmosferică la nivelul mării					
1at=	Presiunea aproximativ egală cu cea exercitată de un kilogram pe o suprafață de $1\text{cm}^2$					
1atm=	Presiunea aproximativ egală cu media valorii la nivelul mării la latitudinea Parisului					
1Torr=	Presiunea aproximativ egală cu cea exercitată de un milimetru de coloană de mercur					
1psi=	Presiunea aproximativ egală cu cea exercitată de un pound pe o suprafață de $1\text{inch}^2$					

Tab. 1. Unități de măsură pentru presiune

### Echilibrul termic și temperatura

Temperatura este o proprietate macroscopică a agitației moleculare (numite astfel termice) de la nivel microscopic. Din acest punct de vedere alegerea scalei și a unității de măsură pot fi arbitrare. Există însă (teoretic) un punct pe orice scală de temperatură la care orice agitație moleculară încetează și acesta este numit "zero absolut". Trebuie notat că această valoare este o valoare teoretică și nu poate fi atinsă de nici un instrument de măsură și foarte probabil de nici un corp fizic de asemenea.

O variație de temperatură indică un transfer de energie înmagazinată sub formă de agitație termică de la un obiect la altul iar semnul variației de temperatură indică direcția de transfer a energiei. Astfel, dacă A are temperatură mai mare decât B atunci transferul de energie sub formă de agitație termică la contactul dintre A și B se face de la A spre B.

Echilibrul termic în interiorul unui sistem este când temperatura are aceeași valoare în orice parte a sa. Echilibrul termic între două sisteme este când acestea au aceeași temperatură.

Echilibrul termic este ușor de evidențiat pentru două gaze, atunci când peretele ce le separă permite transferul de căldură (v. Fig. 7).

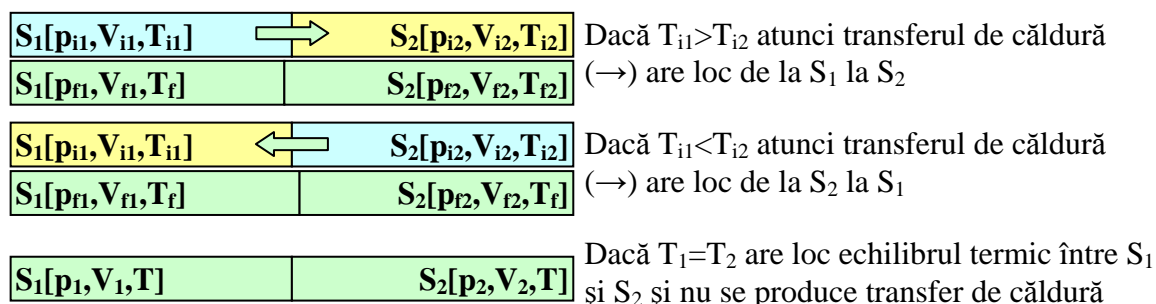


Fig. 7. Stabilirea echilibrului termic prin intermediul transferului de căldură

Primele instrumente de măsurare a temperaturii datează din jurul anilor 1600 și foloseau aer [7,8]. Ceva mai târziu au fost definite ca și referințe punctul de îngheț și de fierbere al apei, pentru ca mai apoi să intre în uz termometrul cu mercur (v. Fig. 8).

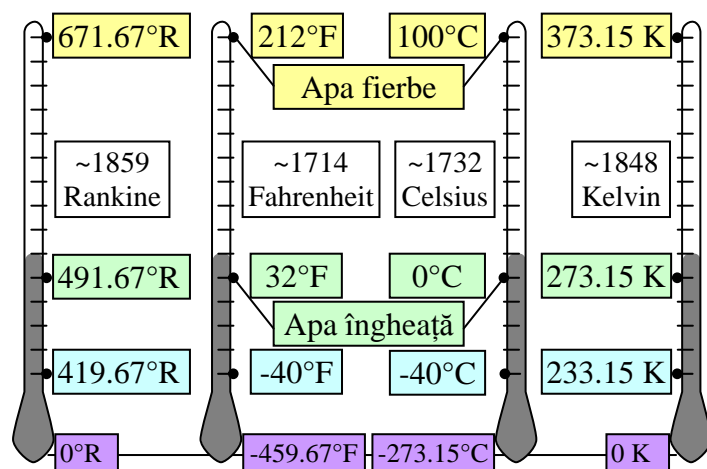


Fig. 8. Termometrul cu mercur și 4 scale de temperatură

Conversia între scala de temperatură uzuală (°C) și diferitele ale scale de temperatură este redată în tabelul următor (v. Tab. 3).

Scală	Celsius (°C)	Fahrenheit (°F)	Kelvin (K)	Rankine (°R)
din °C	$t_C = t_C$	$t_F = 32 + \frac{9}{5}t_C$	$t_K = 273.15 + t_C$	$t_R = \frac{9}{5}(273.15 + t_C)$
în °C	$t_C = t_C$	$t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32)$	$t_C = t_K - 273.15$	$t_C = \frac{5}{9}(t_R - 491.67)$
Scală	Delisle (°De)	Newton (°N)	Réaumur (°Ré)	Rømer (°Rø)
din °C	$t_{De} = \frac{3}{2}(100 - t_C)$	$t_N = \frac{33}{100}t_C$	$t_{Re} = \frac{4}{5}t_C$	$t_{Ro} = 7.5 + \frac{21}{40}t_C$
în °C	$t_C = \frac{2}{3}(100 - t_{De})$	$t_C = \frac{100}{33}t_N$	$t_C = \frac{5}{4}t_{Re}$	$t_C = \frac{40}{21}(t_{Ro} - 7.5)$

Tab. 2. Scale de temperatură și relațiile acestora cu scara Celsius

În prezent termometrul cu mercur este scos din uz (fiind toxic pentru organismele vii și astfel reprezentând un risc) fiind înlocuit cu alte lichide sau cu termocupluri - v. Fig. 9 - care convertesc potențialul electric de la punctul de contact a 2 metale în unități de temperatură.

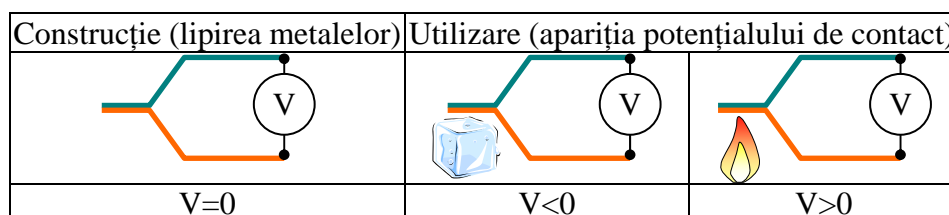


Fig. 9. Principiul termocuplului

Tab. 3 exemplifică câteva termocupluri, domeniul de utilizare al acestora și potențialul de contact.

	(Pt,Rh) <sub>30%Rh</sub>    (Pt,Rh) <sub>6%Rh</sub>		(Ni,Cr)    (Cu,Ni)			
domenii de temperatură și coeficienți polinom						
k	0≤t<700°C	700°C≤t<1820	-270≤t<0°C	0°C≤t<1000		
0	9.8423321e+1	2.1315071e+2	0.0000000e+0	0.0000000e+0	(·,·) - aliaj $f(U) = \sum_{k=0}^8 d_k \cdot U^k$ t=f(U), t în °C, U în mV	
1	6.9971500e+2	2.8510504e+2	1.6977288e+1	1.7057035e+1		
2	-8.4765304e+2	-5.2742887e+1	-4.3514970e-1	-2.3301759e-1		
3	1.0052644e+3	9.9160804e+0	-1.5859697e-1	6.5435585e-3		
4	-8.3345952e+2	-1.2965303e+0	-9.2502871e-2	-7.3562749e-5		
5	4.5508542e+2	1.1195870e-1	-2.6084314e-2	-1.7896001e-6		
6	-1.5523037e+2	-6.0625199e-3	-4.1360199e-3	8.4036165e-8		
7	2.9886750e+1	1.8661696e-4	-3.4034030e-4	-1.3735879e-9		
8	-2.4742860e+0	-2.4878585e-6	-1.1564890e-5	1.0629823e-11		
Fe    (Cu,Ni)			(Ni,Cr)    (Ni,Al)			
domenii de temperatură și coeficienți polinom						
	-210≤t<0°C	0°C≤t<760°C	760°C≤t<1200	-270≤t<0°C	0°C≤t<500°C	500°C≤t<1372
0	0.0000000e+0	0.0000000e+0	-3.11358187e+3	0.0000000e+0	0.0000000e+0	-1.318058e+2
1	1.9528268e+1	1.978425e+1	3.00543684e+2	2.5173462e+1	2.508355e+1	4.830222e+1
2	-1.2286185e+0	-2.001204e-1	-9.94773230e+0	-1.1662878e+0	7.860106e-2	-1.646031e+0
3	-1.0752178e+0	1.036969e-2	1.70276630e-1	-1.0833638e+0	-2.503131e-1	5.464731e-2
4	-5.9086933e-1	-2.549687e-4	-1.43033468e-3	-8.9773540e-1	8.315270e-2	-9.650715e-4
5	-1.7256713e-1	3.585153e-6	4.73886084e-6	-3.7342377e-1	-1.228034e-2	8.802193e-6
6	-2.8131513e-2	-5.344285e-8	0.00000000e+0	-8.6632643e-2	9.804036e-4	-3.110810e-8
7	-2.3963370e-3	0.509989e-9	0.00000000e+0	-1.0450598e-2	-4.413030e-5	0.000000e+0
8	-8.3823321e-5	0.000000e+0	0.00000000e+0	-5.1920577e-4	1.057734e-6	0.000000e+0

Tab. 3. Termocupluri uzuale și funcția de conversie tensiune (mV) → temperatură (°C)

### Echilibrul chimic și compoziția

Este ușor de intuit că conceptul de echilibru chimic este definit în raport cu compoziția chimică (v. Fig. 5) care la rândul său în raport cu constituenții - compușii chimici. Din acest punct de vedere este cel mai complex concept de echilibru, și numai pentru faptul că pentru a fi pus în evidență sunt necesare a fi aplicate o serie de metode de analiză urmând un procedeu analitic.

Prima etapă în realizarea unui procedeu analitic o constituie stabilirea obiectivului care se urmărește [9]. Numai identificând clar scopul propus, se poate imagina o cale logică care să conducă la rezolvarea corectă a problemei [10].

Pentru a identifica scopul, este necesară o raționalizare. În acest sens, se pot pune mai multe întrebări. De exemplu: Ce fel de probă este: organică sau anorganică? Ce informație se caută? Care este precizia cerută? Este o probă mare sau una mică? Componentii de interes sunt majoritari în probă sau sunt constituenții minori? Ce obstacole există? Câte probe trebuie să fie analizate? Există echipament și personal corespunzător? O importantă sarcină care-i revine analistului este de a alege o metodă analitică care să conducă la cea mai bună rezolvare a scopului urmărit [11]. Trebuie notat că există cazuri în care libertatea de alegere este limitată; astfel, analizele privind apa și produsele farmaceutice trebuie să fie efectuate prin procedee aprobate de standardele legale [12].

Odată ce este definit obiectivul analizei, trebuie ca la alegerea metodei de analiză să se

precizeze o serie de factori cum sunt: domeniul de concentrație, precizia și sensibilitatea cerute, selectivitatea și rapiditatea.

În funcție de cantitatea aproximativă de substanță care trebuie determinată dintr-o probă, metodele de analiză cele mai potrivite se clasifică ca în Tab. 4.

Cantitatea (mol)	$(0,10^{-8}]$	$(10^{-8},10^{-6}]$	$(10^{-6},10^{-4}]$	$(10^{-4}, 10^{-2}]$	$(10^{-2},10^0]$
Nivelul	Submicro	Ultramicro	Micro	Semimicro	Macro
Metode de analiză	Instrumentale			Chimice	

Tab. 4. Metodele de analiză în funcție de cantitatea de substanță de determinat

Mergând mai departe, următorul nivel de rafinament sunt compușii chimici (v. Fig. 5) definiți în sensul unei structuri chimice definite și unice. Raționalizarea structurii chimice se face prin intermediul formulelor chimice. În acest sens, Fig. 5 se poate desfășura în continuare astfel:

Structură	Proprietate
Compus chimic	Structură moleculară definită și unică
Formulă brută	Numărul de atomi din fiecare element în raport cu unul dintre elemente
Formulă moleculară	Numărul de atomi ai fiecărui element cuprinși într-o moleculă
Formulă rațională	Exprimă grupele structurale din moleculă
Formulă geometrică	Exprimă geometria moleculei

Fig. 10. Nivele de rafinament ale conceptului de compus chimic

Nici măcar ultimul nivel de rafinament nu este întotdeauna suficient pentru a reda fidel structura moleculară. În acest sens, un exemplu simplu în care cunoscând distanțele între atomi și unghiurile pe care legăturile între aceștia le formează nu este suficient pentru a accepta că referim o structură moleculară definită și unică este butanul și anume conformerii acestuia "Gauche g-" și "Gauche g+" care au proprietatea de a răsuci diferit lumina polarizată (v. Fig. 11).

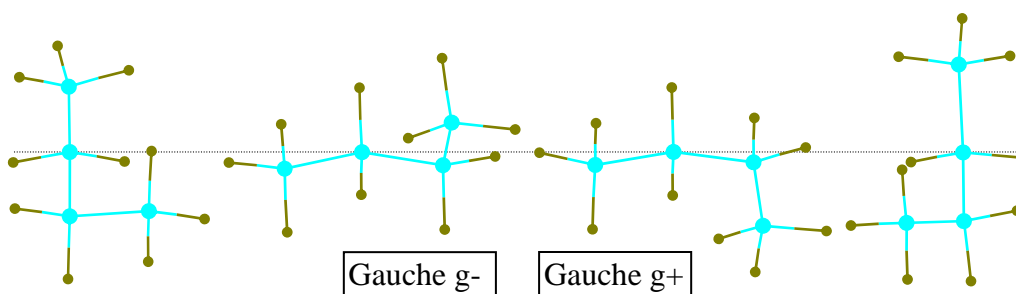


Fig. 11. Conformerii butanului "Gauche g-" și "Gauche g+"

Revenind asupra echilibrului chimic, din nou trebuie evidențiat că și acest concept de echilibru referă o scală macroscopică, cu ajutorul căreia poate fi observat cu o anumită precizie și la un anumit nivel de rafinament. În acest sens definim echilibrul chimic ca și starea în care compoziția chimică nu are tendința de a se schimba în timp. Definiția echilibrului chimic se aplică la nivelul de compus chimic și se extinde și la nivelul de amestecuri de compuși chimici.

## Starea de echilibru și parametrii de stare

Din cele de mai sus am putut remarca că caracterizarea unei stări ca și stare de echilibru presupune evaluarea echilibrului mecanic, termic și chimic.

Cel puțin definiția echilibrului chimic presupune existența unei stări staționare în timp și din acest punct de vedere o consecință imediată este reflexivitatea echilibrului: dacă A este în echilibru, atunci A este în echilibru cu A. De asemenea trebuie să acceptăm și simetria echilibrului: dacă A este în echilibru cu B atunci și B este în echilibru cu A. Mai mult, este asigurată și tranzitivitatea ("principiul 0 al termodinamicii"): dacă A în echilibru cu B, și B în echilibru cu C atunci A este în echilibru cu C astfel încât conceptul de echilibru definește o relație de echivalență între sisteme (v. Fig. 12).

Reflexivă	A (EQ) A
Simetrică	Dacă [A (EQ) B] atunci [B (EQ) A]
Tranzitivă	Dacă [A (EQ) B] & [B (EQ) C] atunci [A (EQ) C]
Echivalență	(EQ) Reflexivă & Simetrică & Tranzitivă

Fig. 12. Echilibrul este o relație de echivalență între sisteme

Conceptul de echilibru stă la baza construcției multor instrumente de măsură, printre care și al termometrului.

Se definește o stare a unui sistem la modul general prin intermediul unui șir de proprietăți observabile ale acestuia. De reținut este că numărul de parametri necesari pentru a defini starea unui sistem depinde de sistem și nu este la modul general cunoscut.

Definirea unei proprietăți ca și parametru de stare este direct legată de capacitatea noastră de observare a acestor parametri asupra sistemelor aflate în echilibru. Categoria parametrilor de stare se poate desfășura așa cum se poate observa în Fig. 13.

+ Parametrii de stare			
- Structură	- Energie	- Cantitate	- ? ...
Densitate ( $\rho$ )	Temperatură (T)	Masă (m)	...
Presiune (p)	Energie internă (E)	Volum (V)	
Masă molară (M)	Entalpie (H)	Număr de particule (N)	
Entropie (S)	Energie liberă Gibbs (G)	...	
Compoziție chimică (F)	Energie liberă Helmholtz (H)		
Fugacitate (f)	Exergie (B)		
...	...		

Fig. 13. Parametrii de stare

Prin contrast, lucrul (mecanic, electric) și căldura sunt parametrii de proces.

Caracteristica parametrilor (sau funcțiilor) de stare este că nu depind de succesiunea de procese prin care sistemul a evoluat pentru a ajunge în starea respectivă. Altfel spus, orice drum închis care ar fi urmat de un proces ar aduce sistemul în aceeași stare, caracterizată de aceleași

valori pentru parametrii de stare. Prin contrast toți acei parametri care depind de succesiunea de procese prin care sistemul a evoluat intră în categoria parametrilor de proces.

Existența punctelor triple ale substanțelor (în care coexistă 3 faze, de exemplu la apă la  $T=273.16K$  și  $p=611.73Pa$ ) ne asigură de existența a cel puțin două grade de libertate (în acest caz presiunea și temperatura). De reținut că numărul gradelor de libertate ale unui sistem depinde în mod cert de constrângerile la care este supus, însă ceea ce este important este că exemplul de mai sus asigură existența situațiilor în care sistemele evoluează după cel puțin două grade de libertate.

Să presupunem că monitorizăm un sistem cu exact două grade de libertate care sunt și parametrii (sau funcții) de stare. Fie acestea  $x$  și  $y$  (v. Fig. 14). O consecință a faptului că sistemul are două grade de libertate este că toți ceilalți parametri de stare sunt funcții de  $x$  și  $y$ .

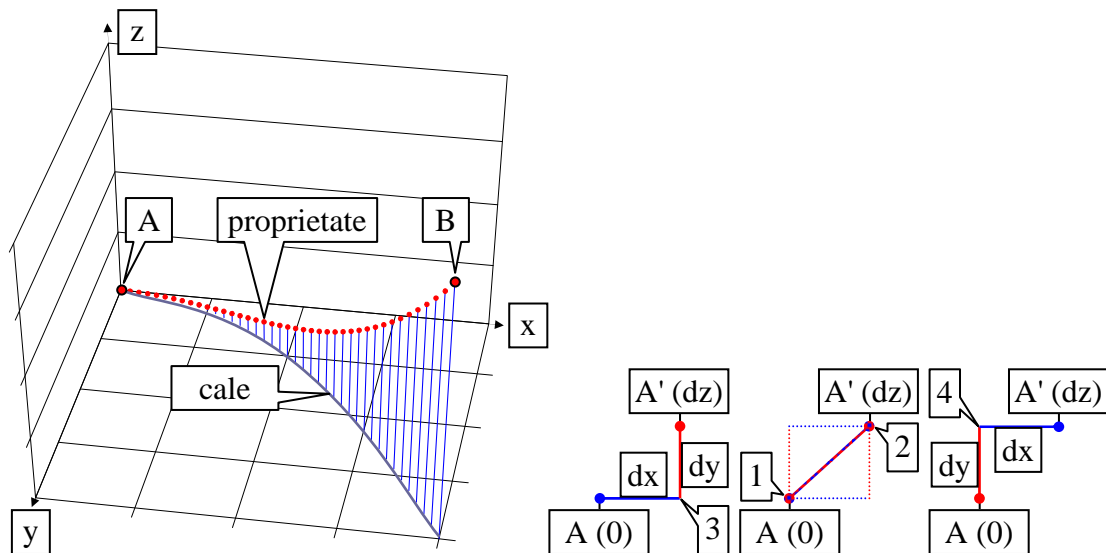


Fig. 14. Evoluția unui sistem în cursul unui proces cu două grade de libertate

Să presupunem că pe parcursul evoluției sistemului se monitorizează variația unei proprietăți. În acest caz pentru orice punct din plan  $(x, y)$  variația proprietății  $dz$  poate fi exprimată aditiv în funcție de variațiile  $dx$  și  $dy$ :  $dz = f \cdot dx + g \cdot dy$  (dacă ar exista, termenul  $h \cdot dx \cdot dy$  se poate neglija fiind mult mai mic decât  $f \cdot dx$  sau  $g \cdot dy$  pentru  $f, g$  și  $h$  cu valori finite sau "măsurabile").

Atâta timp cât sistemul are exact două grade de libertate și acestea sunt  $x$  și  $y$ , și funcțiile  $f$  și  $g$  depind (doar) de  $x$  și  $y$ :  $f = f(x, y)$ ,  $g = g(x, y)$ . Variația proprietății  $z$  este dată deci de relația:

$$dz(x, y) = f(x, y) \cdot dx + g(x, y) \cdot dy.$$

Să presupunem acum că cele două creșteri  $dx$  și  $dy$  nu se produc simultan, ci succesiv (v. Fig. 14). În acest caz, variația  $dz$  este suma variațiilor succesive. Pentru cazul când creșterea după  $x$  este prima  $dz_{132} = dz_{13} + dz_{32}$  iar pentru cazul când creșterea după  $y$  este prima  $dz_{142} = dz_{14} + dz_{42}$ , unde:

$$dz_{13} = f(x,y) \cdot dx + g(x,y) \cdot 0; dz_{32} = f(x+dx,y) \cdot 0 + g(x+dx,y) \cdot dy;$$

$$dz_{14} = f(x,y) \cdot 0 + g(x,y) \cdot dy; dz_{42} = f(x,y+dy) \cdot dx + g(x,y+dy) \cdot 0;$$

Independența de drum ( $dz_{132} = dz_{142}$ ) se exprimă deci prin intermediul relației:

$$f(x,y) \cdot dx + g(x+dx,y) \cdot dy = g(x,y) \cdot dy + f(x,y+dy) \cdot dx$$

Înlocuind creșterile infinitezimale ale lui  $f$  și  $g$  folosind definiția derivatei parțiale:

$$f(x,y) \cdot dx + \left( g(x,y) + \frac{\partial g(x,y)}{\partial x} \cdot dx \right) \cdot dy = g(x,y) \cdot dy + \left( f(x,y) + \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \cdot dy \right) \cdot dx$$

condiția de independență de drum impune ca:

$$\left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} - \frac{\partial g(x,y)}{\partial x} \right) \cdot dx \cdot dy = 0$$

Pentru orice drum închis  $C$  ce delimitează un domeniu  $D$ , G. Green a stabilit relația [13]:

$$\oint_C (f(x,y)dx + g(x,y)dy) = \iint_D \left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} - \frac{\partial g(x,y)}{\partial x} \right) dx dy$$

care arată că (este evident că rezultatul integralei duble este 0,  $\iint_D 0 dx dy = 0$ ) independența de drum este echivalentă cu condiția ca pe orice drum închis proprietatea care este independentă de drum are suma variațiilor nulă.

De remarcat că existența diferențialei  $dz(x,y)$  în forma  $dz(x,y) = f(x,y) \cdot dx + g(x,y) \cdot dy$  nu asigură și existența funcției  $z = z(x,y)$ . Dacă funcția  $z = z(x,y)$  există, și este și derivabilă, atunci  $dz(x,y) = (\partial z / \partial x) dx + (\partial z / \partial y) dy$ , de unde  $(f(x,y) - \partial z / \partial x) dx = (g(x,y) - \partial z / \partial y) dy$  din care prin identificare simplă:  $\partial z(x,y) / \partial x = f(x,y)$  și  $\partial z(x,y) / \partial y = g(x,y)$ . Mai mult, derivând încă o dată:

$$\partial^2 z(x,y) / \partial x \partial y = \partial f(x,y) / \partial y = \partial g(x,y) / \partial x = \partial^2 z(x,y) / \partial y \partial x$$

Cu alte cuvinte, o proprietate observată pe parcursul evoluției unui sistem este o funcție de stare dacă există o funcție care o leagă pe acestea de alte proprietăți cunoscute ca fiind funcții de stare ca și variabile și numărul variabilelor este egal cu numărul gradelor de libertate ale sistemului.

### Sistemele de particule și metoda rarefacției

Se consideră un sistem  $S$  cu  $N$  molecule aflate într-un număr de  $M$  stări energetice distincte (fie  $N_1$  molecule în starea energetică  $\epsilon_1$ , ...,  $N_M$  în starea energetică  $\epsilon_M$ ). Ordonarea stărilor energetice ( $\epsilon_1 < \dots < \epsilon_M$ ) nu afectează observația. Observând  $n$  molecule din cele  $N$  existente în sistem, se pune întrebarea câte molecule  $n$  ar trebui să observăm (observarea este simultană) astfel încât să capturăm întreaga diversitate de stări energetice?

În primul rând capturarea întregii diversități ( $M$ ) este o problemă de șansă. În al doilea rând este evident că cel puțin  $n \geq M$ . În al treilea rând un experiment izolat afectat de șansă sau nu, nu ar caracteriza nicidecum sistemul, în timp ce o repetare a acestuia de un număr foarte

mare de ori ar asigura prin intermediul valorii medii, o statistică suficientă [14].

Să dăm un exemplu de calcul cu privire la valoarea așteptată a statisticii de captură a numărului de stări energetice. Să presupunem că avem un sistem cu 3 molecule, una (A) aflându-se în starea energetică  $\epsilon_1$  și alte două (B și C) aflându-se în starea energetică  $\epsilon_2$  (v. Fig. 15). Dacă alegem să observăm 0 molecule, atunci cu siguranță că de fiecare dată am capturat 0 stări energetice, și media numărului de stări capturate este tot 0. Similar, dacă observăm câte o moleculă, capturăm câte o singură stare energetică de fiecare dată și media numărului de stări capturate este tot 1. Dacă alegem să observăm 2 molecule, șansele de a observa {A, B}, {A, C} și {B, C} sunt egale. În primul caz ({A, B}) am capturat 2 stări energetice, în cel de-al doilea ({A, C}) tot 2, iar în cel de-al treilea ({B, C}) doar 1, astfel încât media este  $(2+2+1)/3 \approx 1.66$ . Doar când alegem să observăm 3 molecule, reușim să capturăm cu certitudine întreaga diversitate de stări energetice. Rezultatul acesta însă este un rezultat mai general, și provine dintr-un experiment de tip Monte-Carlo [15] sub numele de metoda rarefacției [16].

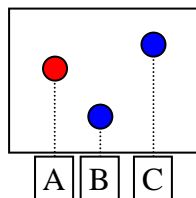


Fig. 15. Sistem cu 3 particule și 2 stări energetice distincte

Metoda rarefacției oferă o soluție simplificată a problemei numărului mediu de stări energetice ( $m$ ) ale eșantionului de  $n$  molecule din cele  $N$  aflate în  $M$  stări energetice în sistemul supus observației, metodă care nu implică enumerarea tuturor eșantioanelor posibile:

$$M - m(n) = \frac{\sum_{i=1}^M C_n^{N-N_i}}{C_n^N}, \quad C_B^A = \begin{cases} 0, & A < B \\ \frac{A!}{(A-B)!B!}, & A \geq B \end{cases}$$

în care  $N_i$  este numărul de molecule din sistem ce au energia  $\epsilon_i$ . Se poate verifica că  $m(0) = 0$ ,  $m(1) = 1$  și  $m(N) = M$ :

$$M - m(0) = \frac{\sum_{i=1}^M C_0^{N-N_i}}{C_0^N} = M, \quad M - m(1) = \frac{\sum_{i=1}^M C_1^{N-N_i}}{C_1^N} = M - 1, \quad M - m(N) = \frac{\sum_{i=1}^M C_N^{N-N_i}}{C_N^N} = 0$$

Ceea ce scoate în evidență metoda rarefacției și este la fel de important cu numărul de particule din eșantionul reprezentativ este că pentru un eșantion mai puțin reprezentativ există doar posibilitatea ca captura de diversitate în stări energetice să fie mai mică decât cea existentă în sistem, și astfel  $M$  reprezintă un maxim de diversitate pentru media funcției  $m(n)$  care redă diversitatea unui eșantion de  $n$  de molecule observate din sistemul cu  $N$  molecule situate pe  $M$  nivele energetice distincte.

## Distribuția multinomială după energii și maximizarea șansei de observare

Se presupune că moleculele ocupă un volum definit din spațiu ( $V = \text{constant}$ ) și au diferite șanse să dobândească o anumită energie  $\varepsilon_k$  și conform principiului de rarefacție ilustrat anterior probabilitatea să se observe un aranjament  $(N_1, \dots, N_k)$  după energie este dată de numărul de moduri în care acestea pot fi selectate. Exprimând probabilitatea din distribuția multinomială, distribuția de probabilitate provine din observarea unui anumit aranjament  $(N_1, \dots, N_k)$ , ceea ce în mod necesar este rezultatul unei șanse maxime de observare. Se impune astfel aplicarea maximizării ratei șansei de observare (metodă stabilită de Fisher [17]):

$$\text{PMF}(N_1, \dots, N_K) = \frac{N!}{\prod_{j=1}^K N_j!} \cdot \prod_{j=1}^K p_j^{N_j}, \quad \text{MLE} = \ln(\text{PMF}) = \ln(N!) + \sum_{j=1}^K N_j \cdot \ln(p_j) - \sum_{j=1}^K \ln(N_j!)$$

Funcția MLE depinde, pentru un sistem de  $N$  particule dat, de valorile  $N_1, \dots, N_K$  și șansa de observare se maximizează în raport cu acestea. Însă aceste variabile nu pot varia independent, fiind supuse la două constrângeri, și anume că numărul total de particule este  $N$  și energia sistemului (ca măsură aditivă a energiilor particulelor din sistem) este  $E$ :

$$N = \sum_{j=1}^k N_j, \quad E = \sum_{j=1}^k N_j \cdot \varepsilon_j$$

Nu este deloc ușor să se rezolve această problemă. În primul rând, maximul șansei de observare pe care sistemul îl atinge sub constrângeri nu este deloc același cu cel în absența constrângerilor (cum ar fi un sistem deschis care permite transferul de particule și de energie). Astfel, rezultatul va fi aplicabil la un sistem închis, în echilibru. În al doilea rând, maximul sistemului închis în echilibru nu poate fi obținut exclusiv pe baza maximizării ratei șansei, ci pe baza maximizării acesteia sub constrângerile menționate. Acest lucru este posibil folosind metoda multiplicatorilor lui Lagrange [18]: punctele de maxim ale funcției MLE supusă constrângerilor ( $N - \sum_{1 \leq j \leq K} N_j = 0$ ) și ( $E - \sum_{1 \leq j \leq K} N_j \varepsilon_j = 0$ ) se găsesc printre punctele de extrem ale funcției (în care  $\alpha$  și  $\beta$  sunt constante de determinat și care reduc din numărul de variabile):

$$\text{MLE1}(N_1, \dots, N_k) = \ln(N!) + \sum_{j=1}^K N_j \cdot \ln(p_j) - \sum_{j=1}^K \ln(N_j!) + \alpha \left( N - \sum_{j=1}^K N_j \right) + \beta \left( E - \sum_{j=1}^K N_j \cdot \varepsilon_j \right)$$

Derivata funcției MLE1 în raport cu o variabilă (observabilă)  $N_i$  este:

$$0 \equiv \frac{\partial}{\partial N_i} \ln(N!) + \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_{j=1}^K \ln(p_j^{N_j}) - \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_{j=1}^K \ln(N_j!) + \frac{\partial}{\partial N_i} \alpha \left( N - \sum_{j=1}^K N_j \right) + \frac{\partial}{\partial N_i} \beta \left( E - \sum_{j=1}^K \varepsilon_j \cdot N_j \right)$$

și se îndeplinește simultan pentru fiecare  $i$ . Se obține astfel relația între numărul de molecule  $N_i$ , probabilitatea de apariție a acestora  $p_i$  și energia acestora  $\varepsilon_i$ :

$$0 = \frac{\partial}{\partial N_i} N_i \ln(p_i) - \frac{\partial}{\partial N_i} \ln(N_i!) - \frac{\partial}{\partial N_i} \alpha(N_i) - \frac{\partial}{\partial N_i} \beta(\varepsilon_i \cdot N_i) \rightarrow \frac{\partial}{\partial N_i} \ln(N_i!) = \ln(p_i) - \alpha - \beta \varepsilon_i$$

unde  $\partial(\ln(\cdot))/\partial(\cdot)=\Psi(\cdot)$  este funcția digamma,  $\alpha$  și  $\beta$  sunt aceleași pentru fiecare  $i$  (fiind astfel statistici ale distribuției moleculelor după energie). Ecuația nu are o soluție analitică pentru orice valoare a lui  $x$  ( $N_i$ ). Funcția digamma se poate exprima prin intermediul funcției logaritm prin faimoasa relație [19]:

$$\Psi(N_i + 1) = -\gamma + \sum_{j=1}^{N_i} \frac{1}{j}, \text{ sau } 0 = \lim_{N_i \rightarrow \infty} (\Psi(N_i + 1) - \ln(N_i))$$

unde  $\gamma = -\Psi(1)$  este constanta lui Euler [20]. Pentru numere mari ( $N_i \gg 1$ ) este deci posibilă o aproximare care să permită exprimarea unei relații simple între energie și numărul de particule. Boltzmann [21] ajunge la o expresie aproximativă a soluției ecuației de mai sus, care se poate regăsi folosind aproximația lui Stirling [22] pentru numere mari. Aproximând funcția digamma cu funcția logaritm:

$$\ln(N_i) = \ln(p_i) - \alpha - \beta \epsilon_i \rightarrow N_i = p_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

De remarcat că relația de mai sus este o relație aproximativă, expresia exactă a dependenței numărului de particule de energie fiind o exponențială din inversa funcției digamma.

Dacă se exprimă fracția de particule care posedă o anumită energie din numărul total de particule observate se obține:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{p_i \cdot e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_{j=1}^k p_j \cdot e^{-\beta \epsilon_j}} = \frac{p_i \cdot e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}}{e^{-\alpha} \cdot \sum_{j=1}^k p_j \cdot e^{-\beta \epsilon_j}} = \frac{p_i \cdot e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_{j=1}^k p_j \cdot e^{-\beta \epsilon_j}} \rightarrow N_i = N \frac{p_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_{j=1}^k p_j e^{-\beta \epsilon_j}}$$

Înlocuind în expresia distribuției de probabilitate:

$$\ln(\text{PMF}) = \text{MLE} = \ln(N!) + \sum_{j=1}^K \ln(p_j^{N_j}) - \sum_{j=1}^K \ln(N_j!) = \ln(N!) + \sum_{j=1}^K \ln\left(\frac{p_j^{N_j}}{N_j!}\right) \rightarrow$$

$$\ln(\text{PMF}) = \ln(N!) + \sum_{j=1}^K \ln\left(\sum_{k=1}^K \frac{1}{N} p_k e^{-\beta \epsilon_k}\right)^{N_j} + \sum_{j=1}^K \ln\left(\frac{(N_j e^{\beta \epsilon_j})^{N_j}}{N_j!}\right) \rightarrow$$

$$\ln(\text{PMF}) = \ln(N!) + \ln\left(\sum_{k=1}^K p_k e^{-\beta \epsilon_k}\right) + \sum_{j=1}^K \ln e^{N_j} + \sum_{j=1}^K \ln e^{\beta N_j \epsilon_j}; N = \sum_{i=1}^K N_i = e^{-\alpha} \sum_{i=1}^K p_i e^{-\beta \epsilon_i} \rightarrow$$

$$\ln(\text{PMF}) - \ln(N!) - N = N \cdot \alpha + \beta \cdot E \rightarrow \ln \frac{p_1^{N_1} \dots p_K^{N_K}}{N_1! \dots N_K!} e^N = \alpha \cdot N + \beta \cdot E; N_j! \cong \frac{N_j^{N_j}}{e^{N_j}} \rightarrow$$

$$\sum_{j=1}^K N_j \ln \frac{p_j}{N_j} = \alpha \cdot N + \beta \cdot E; \frac{N_j}{N} = f_j \rightarrow -N \sum_{j=1}^K f_j \ln N p_j f_j = \alpha \cdot N + \beta \cdot E \rightarrow$$

$$-N \ln N - N \sum_{j=1}^K f_j \ln p_j f_j = \alpha \cdot N + \beta \cdot E$$

### ***Entropia din numărul de stări energetice***

Pentru o distribuție după energii echiprobabilă pe lângă  $V = \text{constant}$  și  $p_i = f$  ( $f = \text{constant}$ ) și:

$$\alpha \cdot N + \beta \cdot E = -N \ln N - N \sum_{j=1}^K f_j \ln p - N \sum_{j=1}^K f_j \ln f_j = -N \ln N - N \ln p - N \sum_{j=1}^K f_j \ln f_j$$

Lăsând energia totală să varieze ( $dE \neq 0$ ) dar păstrând numărul de particule ( $N$ ) constant ( $dN = 0$ ) se poate defini entropia  $S$ :

$$dE = -\frac{N}{\beta} \cdot d\left(\sum_{j=1}^K f_j \ln f_j\right); S(f) \stackrel{\text{def}}{=} N \cdot k_B \cdot \sum_{j=1}^K f_j \ln f_j$$

unde  $k_B$  este constanta lui Boltzmann care se identifică din relația ce definește termodinamic entropia din procese reversibile ( $dS = dQ_{\text{rev}}/T$ ) iar constanta  $\beta$  se identifică din distribuția după energii în cazul gazului ideal ( $k_B T = -1/\beta$ ). Introducând cele două constante, se obține că la număr de particule ( $N$ ) constant și volum ( $V$ ) constant :

$$dE|_{N=\text{ct}}|_{V=\text{ct}} = N \cdot k_B \cdot T \cdot d\left(\sum_{j=1}^K f_j \ln f_j\right) = T \cdot dS$$

### **Modelul gazului ideal**

Formulând o serie de ipoteze și constrângeri asupra sistemelor putem obține relații cantitative între parametri de stare ai acestora.

Cu cât ipotezele sunt mai numeroase și constrângerile mai mari, modelele devin mai simple. În acest sens se încadrează și modelul gazului ideal.

Ipotezele la care se face apel în cazul gazului ideal sunt:

- ÷ Toate ciocnirile sunt elastice;
- ÷ Toate mișcările sunt fără frecare;
- ÷ Legile mecanicii clasice (Newton) sunt aplicabile;
- ÷ Distanța medie între molecule este mult mai mare decât dimensiunea moleculelor;
- ÷ Nu există forțe atractive sau repulsive între molecule și cu mediul înconjurător;
- ÷ Sunt suficient de multe molecule;
- ÷ Moleculele sunt sfere dure de dimensiune foarte mică;
- ÷ Moleculele se mișcă constant în direcții întâmplătoare;
- ÷ Moleculele au drept caracteristică o distribuție după viteze.

Constrângerile modelului gazului ideal sunt:

- ÷ Mișcarea constantă în direcții întâmplătoare și absența forțelor atractive sau repulsive între molecule și cu mediul înconjurător constrânge aplicabilitatea modelului la fenomene care se

petrec în absența câmpurilor (sau limitează aplicabilitatea la magnitudini neglijabile) gravitaționale, electrice și magnetice și respectiv la molecule care nu sunt polare (sau a căror polaritate este neglijabilă);

- ÷ Dimensiunea foarte mică constrânge aplicabilitatea modelului la molecule mici și îi limitează aplicabilitatea la molecule de dimensiuni mari;
- ÷ Distanța mare între molecule în raport cu dimensiunea moleculelor limitează aplicabilitatea modelului la concentrații mari de particule (sau, altfel spus, la presiuni sau densități mari);
- ÷ Existența mișcării constante și caracteristica distribuției după viteze limitează aplicabilitatea modelului la agitație termică redusă (la temperaturi scăzute);

În formularea dată de Maxwell [23] gazul ideal mai posedă o caracteristică, și anume moleculele gazului sunt imposibil de distins una de cealaltă (și rezultă de aici distribuția analitică după viteze Maxwell-Boltzmann). Altă rafinare a formulării inițiale este dată de Jüttner [24] iar distribuția analitică după viteze poartă numele Maxwell-Jüttner.

Bose [25] formulează ipoteza distinctibilității pe clase de energie pentru particule subatomice pe care Einstein [26] o extinde la nivel atomic (și rezultă de aici distribuția analitică după viteze Bose-Einstein). O extensie a modelului gazului ideal fost formulată ulterior relativ independent de Fermi [27] și Dirac [28] și este aplicabilă la electronii din banda de conducție (liberi) ai stării metalice (și rezultă de aici distribuția analitică după viteze Fermi-Dirac).

### Distribuția Maxwell după viteze

Următoarele se aplică ca consecințe ale modelului gazului ideal:

- ÷ Cele 3 axe ale sistemului de coordonate cartezian ( $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ ) definesc exact cele 3 componente ( $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$ ,  $\varepsilon_z$ ) ale energiei (care este doar de translație):  $\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$ ;
- ÷ La același rezultat ( $\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$ ) se ajunge dacă se exprimă pătratul vitezei ( $v^2$ ) în funcție de componentele sale:  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ ;
- ÷ Acestea sunt echivalente (în sensul în care probabilitatea rămâne aceeași dacă se permută axele), deci expresia distribuției după viteze pe fiecare axă este aceeași ( $f_x(v_x) = f_y(v_y) = f_z(v_z)$  când  $v_x = v_y = v_z$ ); fie aceasta  $f$ ;
- ÷ Probabilitatea ca o moleculă să aibă într-un sistem de coordonate cartezian componentele vitezei  $v_x$ ,  $v_y$  și  $v_z$  este dată de produsul probabilităților pentru fiecare componentă a vitezei în parte; fie aceasta  $dP$ ;

Localizarea moleculei în spațiul vitezelor este așadar dată de relația:

$$dP = f(v_x)dv_x f(v_y)dv_y f(v_z)dv_z = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z$$

În expresia de mai sus  $f(v_x)f(v_y)f(v_z)$  reprezintă densitatea de probabilitate ca o moleculă

să aibă viteza dată de componentele ( $v_x, v_y, v_z$ ) iar  $dv_x dv_y dv_z$  este un element de volum în spațiul vitezelor.

Fiecare din componentele energiei ( $\varepsilon_x = m \cdot v_x^2/2$ ;  $\varepsilon_y = m \cdot v_y^2/2$ ;  $\varepsilon_z = m \cdot v_z^2/2$ ) se supune modelului de repartiție obținut anterior în care șansa moleculelor de a dobândi o anumită energie este egală:

$$N_i = N \frac{p_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{j=1}^K p_j e^{-\beta \varepsilon_j}}; p_i = \frac{1}{K} \rightarrow N_i = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{j=1}^K K \cdot \frac{1}{K} e^{-\beta \varepsilon_j}} = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{j=1}^K e^{-\beta \varepsilon_j}} \rightarrow f_i = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{j=1}^K e^{-\beta \varepsilon_j}}$$

Când  $k \rightarrow \infty$  suma converge către integrală iar fracția  $f_i$  către densitatea de probabilitate:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} f_i = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{e^{-\beta \frac{m}{2} v_{x_i}^2}}{\sum_{j=1}^k e^{-\beta \frac{m}{2} v_{x_j}^2}} \rightarrow f(v_x) = \frac{e^{-\frac{\beta m}{2} v_x^2}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m}{2} v_x^2} dv_x} = c e^{-b v_x^2}$$

În ecuația de mai sus integrala pe întreg domeniul vitezelor  $(-\infty, \infty)$  reprezintă o constantă (notată acum cu  $1/c$ ) iar  $\beta m/2$  altă constantă (notată acum cu  $b$ ). Întrucât se cunoaște expresia integralei din distribuția Gauss [29], una din constantele din expresia distribuției moleculelor după una din componentele vitezei ( $f(v_x)$ ) se obține din condiția că funcția  $f$  este o densitate de probabilitate:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv = \int_{-\infty}^{\infty} c e^{-b v_x^2} dv = c \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b v_x^2} dv_x = \frac{c \sqrt{\pi}}{\sqrt{b}} \rightarrow b = \pi c^2 \rightarrow f(v_x) = c e^{-\pi c^2 v_x^2}$$

A doua condiție nu rezultă din valoarea medie a vitezei ( $M(x)$  media variabilei  $x$ ), acesta fiind un rezultat așteptat: sistemul în ansamblu nu se deplasează. Dacă se calculează însă media unei componente a energiei se obține:

$$M(x) = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot f(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot c e^{-\pi c^2 x^2} dx = 0; M(\varepsilon_x) = \frac{m}{2} M(v_x^2) = \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x \rightarrow$$

$$M(\varepsilon_x) = \frac{mc}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\pi c^2 v_x^2} dv_x = \frac{mc}{2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2(c\sqrt{\pi})^3} = \frac{m}{4\pi c^2} \rightarrow M(v_x^2) = \frac{1}{2\pi c^2}$$

Dacă media pătratului vitezei este  $M(v_x^2)$  atunci ea este aceeași și într-o regiune mai mică din sistem, cum ar fi vecinătatea unui perete ( $v$ . Fig. 16).

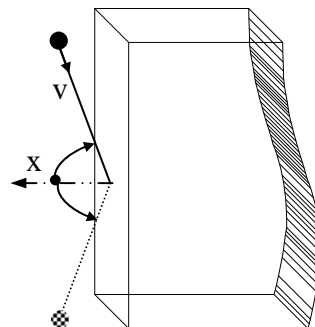


Fig. 16. Ciocnirea unei particule cu un perete situat perpendicular pe direcția unei axe

Pentru o particulă (de masă  $m$ ) cu viteza instantanee  $v$  ciocnirea perfect elastică de un perete are ca efect schimbarea sensului componente vitezei perpendiculare la perete (impulsul care se transferă peretelui este  $2 \cdot m \cdot v_x$  când peretele este perpendicular pe axa  $Ox$ , v. Fig. 16). Considerând că urmărim ciocnirea cu peretele pe durata  $\delta t$ . În acest timp, vor ciocni peretele toate particulele care ajung la acesta în intervalul de timp  $\delta t$ . Considerând suprafața peretelui  $S$ , volumul  $\delta V$  ce delimitează particulele care vor lovi peretele în intervalul de timp  $\delta t$  este  $\delta V = S \cdot v_x \cdot \delta t$ . Dacă în întreg volumul  $V$  se află  $N$  particule, atunci în volumul  $\delta V$  sunt  $\delta N_x$  și:

$$\delta N_x = N \cdot \delta V / V = N \cdot S \cdot v_x \cdot \delta t / V$$

Însă din cele care au viteza  $|v_x|$  exact jumătate se îndreaptă spre perete ( $|v_x| = v_x$ ), cealaltă jumătate se îndepărtează ( $|v_x| = -v_x$ ). Impulsul pe care aceste particule îl transferă peretelui pe durata observației  $\delta t$  este suma impulsurilor transferate de fiecare particulă:

$$\delta P_x = (2 \cdot m \cdot v_x) \cdot (1/2 \cdot \delta N_x) = m \cdot v_x \cdot N \cdot S \cdot v_x \cdot \delta t / V = m \cdot N \cdot S \cdot v_x^2 \cdot \delta t / V$$

Relația de mai sus permite exprimarea forței ( $F_x = \delta P_x / \delta t$ ) de apăsare asupra peretelui în acest interval de timp ( $\delta t$ ), și respectiv a presiunii ( $p_x = F_x / S$ ):

$$F_x = m \cdot N \cdot S \cdot v_x^2 / V; p_x = m \cdot N \cdot v_x^2 / V$$

Ceea ce se observă, la nivel microscopic, pentru presiune este totdeauna valoarea sa medie (nici n-am avea cum să observăm presiunea exercitată de fiecare particulă). Mai mult, în același sens al raționamentului, dacă sistemul se află în echilibru mecanic, atunci  $M(p) = M(p_x) = p$  (presiunea este constantă). Rezultă deci:

$$p = M(m \cdot N \cdot v_x^2 / V) = m \cdot N \cdot M(v_x^2) / V \rightarrow M(v_x^2) = p \cdot V / (m \cdot N)$$

Această din urmă relație face legătura între nivelul micro (vitezele particulelor) și nivelul macro (presiuni) și permite identificarea constantei din expresia distribuției după viteze a particulelor și funcția de distribuție a componentelor carteziene a vitezelor (idem  $f(v_y)$  și  $f(v_z)$ ):

$$\frac{1}{2\pi c^2} = \frac{pV}{mN} \rightarrow \pi c^2 = \frac{1}{2} \frac{mN}{pV}, c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{mN}{pV}}, f(v_x) = c e^{-\pi c^2 v_x^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{mN}{pV}} e^{-\frac{1}{2} \frac{mN}{pV} v_x^2}$$

Prin verificare directă:

$$M(v_x^2) = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{mN}{pV}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mN}{pV} v_x^2} dv_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{mN}{pV}} \cdot 2^{-1} \left( \frac{1}{2} \frac{mN}{pV} \right)^{-3/2} = \frac{pV}{mN}$$

Alegerea sistemului de coordonate este arbitrară, astfel încât mai reprezentativă decât expresia componentelor vitezei este expresia vitezei înseși. Pentru a o obține pe aceasta este necesar să se transforme sistemul de coordonate de la cel cartezian la cel sferic. Transformarea la un nou sistem de coordonate se face prin intermediul Jacobianului [30]. Pornind de la expresia probabilității ca o moleculă să aibă viteza dată de componentele  $v_x$ ,  $v_y$  și  $v_z$  și folosind schimbarea de coordonate din carteziene în sferice:

$$dP = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z = \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{mN}{pV}} \right)^3 e^{-\frac{1}{2} \frac{mN}{pV} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$$v_x = v \cdot \cos(\theta), \quad v_y = v \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi), \quad v_z = v \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi)$$

$$\frac{dv_x dv_y dv_z}{dv d\theta d\varphi} = \begin{vmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial v} & \frac{\partial v_x}{\partial \theta} & \frac{\partial v_x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial v_y}{\partial v} & \frac{\partial v_y}{\partial \theta} & \frac{\partial v_y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial v_z}{\partial v} & \frac{\partial v_z}{\partial \theta} & \frac{\partial v_z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \dots = v^2 \sin(\theta)$$

Expresia probabilității în coordonate sferice devine (se ține seama că  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ ):

$$dP = \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{mN}{pV}} \right)^3 e^{-\frac{1}{2} \frac{mN}{pV} v^2} \cdot v^2 \cdot \sin(\theta) \cdot dv \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

Evenimentul de a observa o particulă cu viteza  $v$  în orice direcție a translației rezultă din integrarea expresiei probabilității către (pentru) toate direcțiile. Astfel, pentru a obține expresia densității de probabilitate a vitezei trebuie să se integreze relația de mai sus în raport cu cele două unghiuri:

$$\text{PDF}(v) = \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{mN}{pV}} \right)^3 \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{mN}{pV} v^2} \cdot \int_0^\pi \left( \sin(\theta) \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \right) d\theta = 4\pi \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{mN}{pV}} \right)^3 v^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mN}{pV} v^2}$$

Se poate face remarca că constanta  $c$  a fost identificată din valoarea (observată) a mediei pătratului vitezei (sau vitezei pătratice medii). În fapt, identificarea constantei arată că există o relație care leagă energia cinetică a moleculelor de presiune și volum. Când constanta  $c$  se anulează, atunci funcția de probabilitate are aceeași valoare (0) peste tot iar când constanta  $c$  devine infinită funcția de distribuție PDF( $v$ ) degenerază într-o distribuție discretă:

$$\lim_{\frac{mN}{pV} \rightarrow \infty} \text{PDF}(v) = \lim_{\frac{mN}{pV} \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{mN}{pV} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mN}{pV} v^2} = \begin{cases} 1, & v = 0 \\ 0, & v > 0 \end{cases}$$

ceea ce arată că există o serie de cazuri imediate când moleculele încetează să se mai deplaseze:

- ÷ Când masa acestora ( $m$ ) crește păstrându-se numărul de particule ( $N$ ), presiunea ( $p$ ) și volumul ( $V$ ). Aceasta se produce când echilibrul chimic este rupt, producându-se reacții de formare ( $m + m \rightarrow m_2$ ) în lanț. Când presiunile sunt imense și volumele foarte mici, acest tip de reacții duc la fuziuni (v. reacțiile de fuziune din Soare).
- ÷ Când numărul de particule crește păstrându-se masa acestora ( $m$ ), presiunea ( $p$ ) și volumul ( $V$ ). Sistemul este atunci deschis. Din nou un exemplu este imediat - găurile negre au această proprietate, de a absorbi substanța fără ca acest lucru să producă o creștere de presiune (care în acest caz este din nou imensă) sau volum.
- ÷ Când scade presiunea ( $p$ ) echilibrul mecanic (și cel termic astfel încât volumul ( $V$ ), masa ( $m$ ))

și numărul de particule (N) să rămână constante) este rupt și este exemplul tipic al spațiului cosmic interstelar (vezi de exemplu variația presiunii cu altitudinea).

- ÷ Când scade volumul (V) din nou echilibrul mecanic este rupt (și cel termic astfel încât presiunea (p), masa (m) și numărul de particule (N) să rămână constante) și este exemplul tipic al trecerii la starea solidă, în care moleculele sunt fixate rigid una față de cealaltă.
- ÷ Când scad simultan presiunea (p) și volumul (V), păstrându-se echilibrul mecanic și masa (m) și numărul de particule (N), atunci are loc un transfer de energie între sistem și mediu (mediul preluând energia sistemului) și este exemplul tipic al temperaturilor foarte joase, la care orice agitație termică încetează.

Urmând cursul remarcilor de mai sus, se realizează o construcție naturală între scala de temperatură și energia internă a sistemelor, și anume scala de temperatură este reprezentarea macroscopică a ceea ce se petrece (agitația moleculelor) la nivel microscopic, temperatura fiind astfel o măsură a energiei interne a sistemelor.

Legătura între scala de temperatură și viteza termică (sau viteza pătratică medie) se poate face prin intermediul entropiei, însă din punct de vedere formal, conceptul de entropie apare abia după ce se stabilesc principiile termodinamicii derivate din modelul gazului ideal.

Până în acel punct, să exprimăm însă viteza pătratică medie pornind de la valoarea obținută pentru densitatea de probabilitate a vitezei:

$$\text{PDF}(v) = 4\pi \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{mN}{pV}} \right)^3 v^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mN}{pV} v^2}, \quad M(v^2) = \int_0^\infty v^2 \cdot \text{PDF}(v) dv = \sqrt{2} \left( \frac{mN}{pV} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{1}{2} \frac{mN}{pV} v^2} dv$$

Din evaluarea integralei:

$$M(v^2) = \sqrt{2} \left( \frac{mN}{pV} \right)^{3/2} \frac{3}{8} \left( \frac{1}{2} \frac{mN}{pV} \right)^{-5/2} = \sqrt{2} \left( \frac{mN}{pV} \right)^{3/2} \left( \frac{mN}{pV} \right)^{-5/2} \frac{3 \cdot 2^{5/2}}{8} = 3 \frac{pV}{mN}$$

ceea ce arată echipartiția energiei ( $M(v^2) = 3M(v_x^2)$ ) și se poate spune că astfel am demonstrat-o.

Cu totul alta este viteza medie:

$$M(v) = \int_0^\infty v \cdot \text{PDF}(v) dv = 4\pi \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{mN}{pV}} \right)^3 \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{1}{2} \frac{mN}{pV} v^2} dv = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{mN}{pV} \right)^{1.5} \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{mN}{2pV} \right)^{-2} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{pV}{mN}$$

Astfel:

$$M^2(v) = \frac{8}{\pi} \frac{pV}{mN} \neq 3 \frac{pV}{mN} = M(v^2)$$

Tabelul următor redă expresiile integralelor folosite (v. Tab. 5).

Integrală	$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2 x^2} dx$	$\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-a^2 x^2} dx$	$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-a^2 x^2} dx$	$\int_0^{\infty} x^3 e^{-a^2 x^2} dx$	$\int_0^{\infty} x^4 e^{-a^2 x^2} dx$
Valoare	$a^{-1} \cdot \pi^{1/2}$	0	$2^{-1} \cdot a^{-3} \cdot \pi^{1/2}$	$2^{-1} \cdot a^{-4}$	$3 \cdot \pi^{1/2} \cdot 2^{-3} \cdot a^{-5}$

Tab. 5. Integrale ale vitezelor moleculare

## Distribuția după viteze pentru un număr oarecare de componente ale energiei

S-a arătat că următoarea funcție dă distribuția după viteze pentru o componentă a energiei:

$$f(x) = a \cdot e^{-\pi a^2 x^2}, \text{ unde } a^2 = \frac{1}{\pi} \frac{mN}{2pV}$$

Presupunând că energia cinetică are  $J$  componente ( $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_J$ ) și pentru fiecare componentă se poate exprima o viteză virtuală ( $s$ ) în lungul acesteia ( $\varepsilon_j = m \cdot s_j^2 / 2$ ) valoarea probabilității ca o moleculă să aibă componentele vitezelor virtuale  $s_1, s_2, \dots, s_J$  este dată de:

$$dP = f(s_1)f(s_2)\dots f(s_J)ds_1ds_2\dots ds_J$$

iar viteza medie și a viteza pătratică medie sunt date de relațiile:

$$M(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\sum_{j=1}^J s_j^2} \cdot \prod_{j=1}^J f(s_j) ds_1 ds_2 \dots ds_J; \quad M(s^2) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left( \sum_{j=1}^J s_j^2 \right) \cdot \prod_{j=1}^J f(s_j) ds_1 ds_2 \dots ds_J$$

Se poate verifica folosind metoda substituției și a inducției că:

$$M(s) = \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right) \pi^{1/2} a} = \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right) \sqrt{\frac{mN}{2pV}}}; \quad M(s^2) = \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right) \pi a^2} = J \cdot \frac{pV}{mN}; \quad E = N \cdot \frac{m \cdot M(s^2)}{2} = \frac{J}{2} \cdot pV$$

cea ce arată echipartiția energiei pe fiecare din componentele sale.

Calculul expresiilor integralelor ce intervin în expresia vitezei virtuale pătratice medii ( $M(s^2)$ ) și a vitezei virtuale medii ( $M(s)$ ) este un calcul laborios, implicând schimbarea de coordonate de la coordonate carteziene la coordonate polare ca mai jos.

$$dP = f(s_1)f(s_2)\dots f(s_J)ds_1ds_2\dots ds_J = g(q_0)g_1(q_1)\dots g_{J-1}(q_{J-1})dq_0dq_1\dots dq_{J-1}$$

unde  $q_0 = s$  iar  $q_1, q_2, \dots, q_{J-1}$  reprezintă coordonate unghiulare după o schimbare de coordonate oarecare. Se alege acea schimbare de coordonate care favorizează calculul iterativ.

Schimbarea de coordonate se face fixând o regulă după care se construiesc aceste coordonate polare. În Tab. 6 este redat acest algoritm.

Calculul integralelor se simplifică dacă se restrânge domeniul la viteze pozitive în aceeași modalitate cum se procedează în spațiul bidimensional și tridimensional, remarcând că probabilitatea ca o moleculă să aibă o componentă a vitezei egală cu  $-s_j$  este egală cu probabilitatea ca o moleculă să aibă aceeași componentă a vitezei egală cu  $s_j$  și astfel:

$$M(s^k) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left( \sum_{j=1}^J s_j^2 \right)^{\frac{k}{2}} \cdot \left( \prod_{j=1}^J f(s_j) \right) ds_1 ds_2 \dots ds_J = 2^J \cdot \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} \left( \sum_{j=1}^J s_j^2 \right)^{\frac{k}{2}} \cdot \left( \prod_{j=1}^J f(s_j) \right) ds_1 ds_2 \dots ds_J$$

$$\frac{M(s^k)}{2^J} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} \left( \sum_{j=1}^J s_j^2 \right)^{\frac{k}{2}} \cdot \left( \prod_{j=1}^J a \cdot e^{-\pi a^2 s_j^2} \right) ds_1 ds_2 \dots ds_J = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} \left( \sum_{j=1}^J s_j^2 \right)^{\frac{k}{2}} \cdot \left( a^J \cdot e^{-\pi a^2 \sum_{j=1}^J s_j^2} \right) ds_1 ds_2 \dots ds_J$$

$$\frac{M(s^k)}{2^J a^J} = \int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty s^k \cdot e^{-\pi a^2 s^2} ds_1 ds_2 \dots ds_J = \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \dots \int_0^{\pi/2} s^k \cdot e^{-\pi a^2 s^2} \frac{ds_1 ds_2 \dots ds_J}{dq_0 dq_1 \dots dq_{J-1}} dq_0 dq_1 \dots dq_{J-1}$$

J	Schimbararea de variabile	Jacobianul
2	$s_1 = q_0 \cdot \cos(q_1)$ $s_2 = q_0 \cdot \sin(q_1)$	$\frac{ds_1 ds_2}{dq_0 dq_1} = q_0$
3	$s_1 = q_0 \cdot \cos(q_1)$ $s_2 = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \cos(q_2)$ $s_3 = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \sin(q_2)$	$\frac{ds_1 ds_2 ds_3}{dq_0 dq_1 dq_2} = q_0^2 \cdot \sin(q_1)$
4	$s_1 = q_0 \cdot \cos(q_1)$ $s_2 = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \cos(q_2)$ $s_3 = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \sin(q_2) \cdot \cos(q_3)$ $s_4 = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \sin(q_2) \cdot \sin(q_3)$	$\frac{ds_1 ds_2 ds_3 ds_4}{dq_0 dq_1 dq_2 dq_3} =$ $= q_0^3 \cdot \sin^2(q_1) \cdot \sin(q_2)$
5	$s_1 = q_0 \cdot \cos(q_1)$ $s_2 = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \cos(q_2)$ $s_3 = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \sin(q_2) \cdot \cos(q_3)$ $s_4 = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \sin(q_2) \cdot \sin(q_3) \cdot \cos(q_4)$ $s_5 = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \sin(q_2) \cdot \sin(q_3) \cdot \sin(q_4)$	$\frac{ds_1 ds_2 ds_3 ds_4 ds_5}{dq_0 dq_1 dq_2 dq_3 dq_4} =$ $= q_0^4 \cdot \sin^3(q_1) \cdot \sin^2(q_2) \cdot \sin(q_3)$
J	$s_1 = q_0 \cdot \cos(q_1)$ ... $s_{J-1} = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \dots \cdot \sin(q_{J-2}) \cdot \cos(q_{J-1})$ $s_J = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \dots \cdot \sin(q_{J-2}) \cdot \sin(q_{J-1})$	$\frac{ds_1 \dots ds_J}{dq_0 \dots dq_{J-1}} = q_0^{J-1} \cdot \prod_{k=1}^{J-2} \sin^{J-k-1}(q_k)$

Tab.6. Algoritm de schimbare a coordonatelor carteziene în polare și Jacobianul corespunzător

În Tab. 7 este redat calculul integralelor ce intervin în expresia Jacobianului de schimbare de coordonate după algoritmul ilustrat în Tab. 6.

J	Jacobianul	Integrale pe $[0, \pi/2]$ pentru toate unghiurile
2	$q_0$	$\int_0^{\pi/2} 1 dq_1 = \frac{\pi}{2}$
3	$q_0^2 \cdot \sin(q_2)$	$\int_0^{\pi/2} \sin(q_2) dq_2 = 1$
4	$q_0^3 \cdot \sin^2(q_3) \cdot \sin(q_2)$	$\int_0^{\pi/2} \sin^2(q_3) dq_3 = \frac{\pi}{4}$
5	$q_0^4 \cdot \sin^3(q_4) \cdot \sin^2(q_3) \cdot \sin(q_2)$	$\int_0^{\pi/2} \sin^3(q_4) dq_4 = \frac{2}{3}$
J	$q_0^{J-1} \cdot \prod_{k=1}^{J-2} \sin^k(q_{k+1})$	$\int_0^{\pi/2} \sin^k(q_{k+1}) dq_{k+1} = \frac{\Gamma(1/2) \cdot \Gamma(1/2 + k/2)}{2 \cdot \Gamma(1 + k/2)}$
J	Formula generală	$\prod_{k=0}^{J-2} \int_0^{\pi/2} \sin^k(q_{k+1}) dq_{k+1} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\pi^{J/2-1}}{2^{J-2} \Gamma(J/2)}$

Tab. 7. Calculul integralelor de schimbare de variabilă din Tab. 6

Vitezele virtuale medii și densitatea de probabilitate a vitezei virtuale devin:

$$\frac{M(s^k)}{2^J a^J} = \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \dots \int_0^{\pi/2} s^k \cdot e^{-\pi a^2 s^2} \frac{ds_1 ds_2 \dots ds_J}{dq_0 dq_1 \dots dq_{J-1}} dq_0 dq_1 \dots dq_{J-1} = \left( \int_0^\infty s^{k+J-1} \cdot e^{-\pi a^2 s^2} ds \right) \cdot \left( \int_0^{\pi/2} \dots \int_0^{\pi/2} 1 dq_1 \dots dq_{J-1} \right)$$

$$M(s^k) = 2^J a^J \left( \int_0^\infty s^{k+J-1} \cdot e^{-\pi a^2 s^2} ds \right) \cdot \left( \prod_{k=0}^{J-2} \int_0^{\pi/2} \sin^k(q_{k+1}) dq_{k+1} \right) = \frac{\pi^{J/2} a^J 2^J}{2^{J-1} \Gamma(J/2)} \left( \int_0^\infty s^{k+J-1} \cdot e^{-\pi a^2 s^2} ds \right)$$

$$\frac{\partial M(s^0)}{\partial s} = \text{PDF}(s) = \frac{2\pi^{J/2} a^J}{\Gamma(J/2)} s^{J-1} e^{-\pi a^2 s^2}$$

În acest punct este utilă o altă formulă de calcul, mai generală, a integralei:

$$\int_0^\infty s^n \cdot e^{-q^2 s^2} ds = \frac{\Gamma(n/2 + 1/2)}{2q^{n+1}}, \text{ unde } q = a\sqrt{\pi}$$

când viteza virtuală medie devine:

$$M(s^k) = \frac{2\pi^{J/2} a^J}{\Gamma(J/2)} \left( \int_0^\infty s^{k+J-1} \cdot e^{-\pi a^2 s^2} ds \right) = \frac{2\pi^{J/2} a^J}{\Gamma(J/2)} \frac{\Gamma\left(\frac{k+J-1}{2} + \frac{1}{2}\right)}{2a^{k+J} \pi^{(k+J)/2}} = \frac{1}{a^k \pi^{k/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{k}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right)}$$

Valorile mediilor vitezei virtuale sunt astfel imediate (Tab. 8).

k	$M(s^k) = f(a)$	$M(s^k) = f(p, V)$
0	$\int_0^\infty \text{PDF}(s) ds = M(s^0) = \frac{1}{a^0 \pi^{0/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{0}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right)} = 1$	$M(s^0) = 1$
1	$\int_0^\infty s \cdot \text{PDF}(s) ds = M(s^1) = \frac{1}{a^1 \pi^{1/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right)} = \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right)} \frac{1}{a\sqrt{\pi}}$	$M(s^1) = \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right)} \sqrt{\frac{2pV}{mN}}$
2	$\int_0^\infty s^2 \cdot \text{PDF}(s) ds = M(s^2) = \frac{1}{a^2 \pi^{2/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right)} = \frac{J}{2} \frac{1}{\pi a^2}$	$M(s^2) = \frac{J}{2} \frac{2pV}{mN} = J \frac{pV}{mN}$
3	$\int_0^\infty s^3 \cdot \text{PDF}(s) ds = M(s^3) = \frac{1}{a^3 \pi^{3/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right)} = \frac{1}{\pi\sqrt{\pi} a^3} \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right)}$	$M(s^3) = \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right)} \left( \sqrt{\frac{2pV}{mN}} \right)^3$
4	$\int_0^\infty s^4 \cdot \text{PDF}(s) ds = M(s^4) = \frac{1}{a^4 \pi^{4/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{J}{2} + \frac{4}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right)} = \frac{1}{\pi^2 a^4} \frac{J}{2} \frac{J+1}{2}$	$M(s^4) = J(J+1) \left( \frac{pV}{mN} \right)^2$

Tab. 8. Momentele vitezei virtuale

### Legea gazului ideal și relația între temperatură și viteza moleculelor

Sintetizând rezultatele redade în secțiunea anterioară, s-a stabilit pe cale teoretică că:

$$\frac{1}{3} M(v^2) = \frac{pV}{mN}, \quad \frac{\pi}{8} M^2(v) = \frac{pV}{mN}, \quad \frac{1}{J} M(s^2) = \frac{pV}{mN}, \quad \left( \frac{\Gamma(J/2)/\sqrt{2}}{\Gamma(J/2+1/2)} \right)^2 M^2(s) = \frac{pV}{mN}$$

unde  $v$  viteza reală a moleculelor, iar  $s$  viteza virtuală a moleculelor.

Experimental s-a pus în evidență existența relației și experimentul a fost posibil cu ajutorul termometrului care astfel asigură (când  $T = \text{constant}$ ) echilibrul termic sau urmărește (când  $T$  variază) transferul de energie între sisteme și mediu. Folosind scala de temperatură Kelvin, arătat că (în care  $R$ ,  $N_A$  și  $k_B$  sunt constante experimentale:  $R$  constanta gazelor ideale,  $8.3144621(75) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $N_A$  numărul lui Avogadro  $N_A = 6.02214129(27)\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $k_B$  constanta lui Boltzmann  $1.3806488(13)\cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ):

$$pV = NRT/N_A = Nk_B T$$

Se poate face o identificare simplă între termeni, ținând seama că  $m = M/N_A$  în care  $M$  are semnificația de masă molară (prin contrast cu  $M(x)$  care reprezintă media lui  $x$ ), când rezultă:

$$\frac{1}{3}M\langle v^2 \rangle = \frac{RT}{M}, \quad \frac{\pi}{8}M^2\langle v \rangle = \frac{RT}{M}, \quad \frac{1}{J}M\langle s^2 \rangle = \frac{RT}{M}, \quad \left( \frac{\Gamma(J/2)/\sqrt{2}}{\Gamma(J/2+1/2)} \right)^2 M^2\langle s \rangle = \frac{RT}{M}$$

Relațiile de mai sus arată, așa cum s-a anticipat, că temperatura reprezintă o măsură energetică a agitației moleculare. Întrucât gazele reale se abat de la relația  $pV = nRT$  se face distincție între vitezele obținute din temperaturi (numite viteze termice) și cele obținute din presiuni și volume (numite viteze cinetice).

### Gaze ideale cu molecule din mai mulți atomi

Atât la modelul gazului ideal monoatomic cât și la modelul cu mai multe componente ale energiei s-a pus în evidență relația care exprimă că energie se distribuie în mod egal pe fiecare din componentele sale:

$$E_x = E_y = E_z = \dots = E_J = E/J = pV/2$$

Să presupunem că gazul ideal monoatomic se află în echilibru termic cu un gaz diatomic. Atunci în mod obligatoriu  $E_x = E_y = E_z$  atât pentru gazul monoatomic (și deci  $= pV/2$ ) cât și pentru cel diatomic. Însă în cazul gazului diatomic,  $E_x$ ,  $E_y$  și  $E_z$  nu sunt singurele componente ale energiei sale. Și pentru acestea însă, oricâte ar fi ele, echilibrul termic face ca ele să aibă aceeași energie ( $pV/2$ ). În Fig. 17 este ilustrat cazul unor molecule poliatomice de gaz.

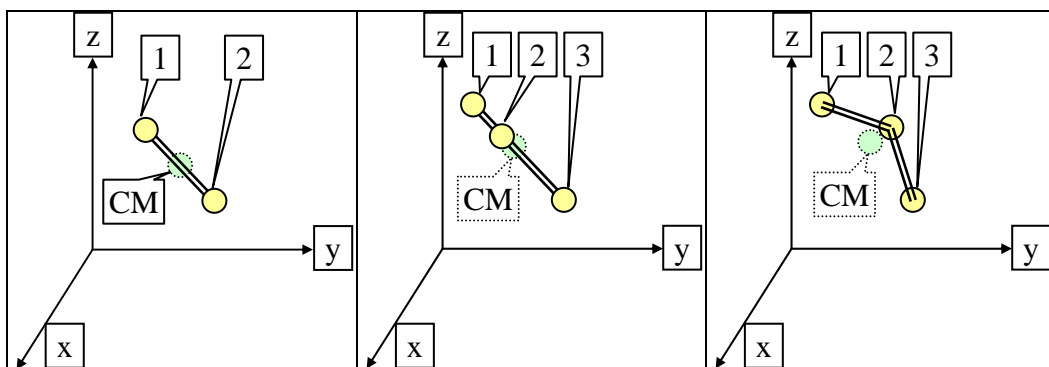


Fig. 17. Trei molecule poliatomice și centrul de masă

Existența legăturilor (v. Fig. 17) poate reduce numărul componentelor energiei în cazul moleculelor poliatomice.

De la o anumită temperatură atât de mari sunt energiile, că este ușor de presupus că molecula se comportă ca și cum atomii nu ar fi legați deloc. Există însă și în acest caz un potențial de a ține atomii unul lângă altul în moleculă, potențial care are asociată o energie. Odată cu scăderea temperaturii, anumite molecule se stabilizează și numărul componentelor energiei scade. Un alt moment este când toate moleculele se stabilizează. Urmează momentul când legăturile se rigidizează și mai sunt permise doar rotațiile în jurul centrului de masă. Însă numărul componentelor energiei variază cu temperatura cât și cu starea de agregare, așa cum este exemplificat în Tab. 9 în care se observă că numărul componentelor energiei per atom 3 este atins cel mai frecvent în stare gazoasă.

Substanță	T(K)	Stare	atomi	ncea	Substanță	T(K)	Stare	atomi	ncea
C-diamant	298	solid	$\rightarrow\infty$	1.48	C-grafit	298	solid	$\rightarrow\infty$	2.06
He	3	lichid	1-	1.82	H <sub>2</sub> S	298	gaz	3	2.1
He	5	gaz	1	2.06	CO <sub>2</sub>	298	gaz	3	2.28
He	10	gaz	1	3	CO	298	gaz	2	2.43
He	1500	gaz	1	3	Ne	298	gaz	1	3
H <sub>2</sub>	15	lichid	2-	1.17	Cl <sub>2</sub>	298	gaz	2	3.06
H <sub>2</sub>	170	gaz	2	2.96	Br <sub>2</sub>	298	gaz	2	3.39
H <sub>2</sub>	400	gaz	2	2.53	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	298	lichid	26-	2.1
H	3000	gaz	1	3.5	CH <sub>3</sub> OH	298	lichid	6-	2.76
H <sub>2</sub> O	373	gaz	3	2.24	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	298	lichid	9-	3
H <sub>2</sub> O	298-373	lichid	3-	6.04	NH <sub>4</sub> OH	298	lichid	7-	6.42
H <sub>2</sub> O	273	solid	$\rightarrow\infty$	2.96	Hg	298	lichid	1-	6.72
H <sub>2</sub> O	263	solid	$\rightarrow\infty$	2.88	Li	454	lichid	1-	7.3
H <sub>2</sub> O	173	solid	$\rightarrow\infty$	2	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	298	solid	$\rightarrow\infty$	2.82
Aer	273-298	gaz	2.1	2.5	SiO <sub>2</sub> -cuarț	298	solid	$\rightarrow\infty$	3.38
N <sub>2</sub>	70	lichid	2-	3.428	Be	298	solid	$\rightarrow\infty$	3.94
N <sub>2</sub>	250	gaz	2	2.5	Cr	298	solid	$\rightarrow\infty$	5.62
N <sub>2</sub>	1500	gaz	2	3.175	Al	298	solid	$\rightarrow\infty$	5.82
O <sub>2</sub>	lichid	gaz	2	4.2	Cu	298	solid	$\rightarrow\infty$	5.88
O <sub>2</sub>	200	gaz	2	2.5	As	298	solid	$\rightarrow\infty$	5.92
O <sub>2</sub>	380	gaz	2	3.61	W	298	solid	$\rightarrow\infty$	5.96
Ar	85	lichid	1-	5.56	Li	298	solid	$\rightarrow\infty$	5.96
Ar	90	gaz	1	3.15	Mg	298	solid	$\rightarrow\infty$	5.98
Ar	380	gaz	1	3	Ag	298	solid	$\rightarrow\infty$	5.98
CH <sub>4</sub>	100	lichid	5-	1.61	Fe	298	solid	$\rightarrow\infty$	6.04
CH <sub>4</sub>	162	gaz	5	1.21	Sb	298	solid	$\rightarrow\infty$	6.06
CH <sub>4</sub>	600	gaz	5	2.06	Zn	298	solid	$\rightarrow\infty$	6.06
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	95	lichid	8-	1.42	Au	298	solid	$\rightarrow\infty$	6.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	175	lichid	8-	1.28	Bi	298	solid	$\rightarrow\infty$	6.18
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	200	gaz	8	1.04	Cd	298	solid	$\rightarrow\infty$	6.26
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	600	gaz	8	2.43	Ti	298	solid	$\rightarrow\infty$	6.26
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	90	lichid	11-	1.29	Pb	298	solid	$\rightarrow\infty$	6.36
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	225	lichid	11-	1.39	Sn	298	solid	$\rightarrow\infty$	6.52
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	250	gaz	11	1.25	U	298	solid	$\rightarrow\infty$	6.66
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	600	gaz	11	2.63	Na	298	solid	$\rightarrow\infty$	6.78

dfca: număr componente energie per atom

Tab. 9. Numărul componentelor energiei per atom la diferite temperaturi și stări de agregare

Aparent numărul componentelor energiei per atom converge către 3 cu creșterea temperaturii însă și aici există abateri serioase de la modelul gazului ideal cu doar 3 componente ale energiei. Dependența reală a numărului de componente ale energiei pentru hidrogen este în general o funcție complexă de temperatură, presiune și compoziție (v. Fig. 18).

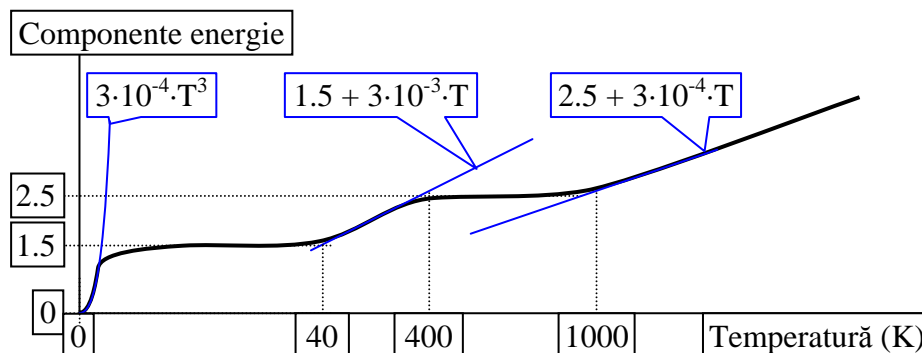


Fig. 18. Evoluția numărului componentelor energiei (interne) pentru hidrogen

### Analiză spectrală

Când energia unei specii chimice (atom, moleculă, ion) variază se absoarbe sau emite o radiație electromagnetică. Astfel, înregistrând după lungimea de undă și intensitate radiațiile emise se obțin informații detaliate asupra nivelelor de energie.

Nivelele de energie sunt caracteristice temperaturii și speciei chimice analizate și astfel este posibil să se realizeze identificarea speciilor chimice înregistrând radiațiile folosind o amplă bază de date cu spectre ale speciilor cunoscute. Metoda este cunoscută sub numele de spectroscopie.

Fie o moleculă care suferă o tranziție între două stări energetice (v. Fig. 19) caracterizate de energiile  $E_1$  și  $E_2$  ( $E_2 > E_1$ ). Tranziția  $E_1 \rightarrow E_2$  se face cu absorbție de energie din mediu iar tranziția  $E_2 \rightarrow E_1$  se face cu emisie de energie în mediu. Din punct de vedere experimental se poate astfel alege (v. [31]) să se măsoare consumul de energie din mediu (și analiza numește spectroscopie de absorbție) sau emisia de energie în mediu (și analiza se numește spectroscopie de emisie).

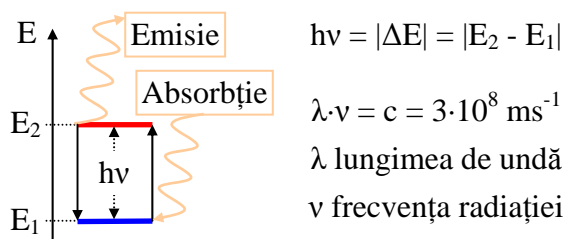


Fig. 19. Emisia și absorbția radiației se face respectând condiția de frecvență a lui Bohr [32]:  $h\nu = |\Delta E|$

Analiza spectrală a pus în evidență o asociere între energia radiației și modalitatea în care aceasta este stocată la nivel molecular (v. Tab. 10).

Mișcare	Radiație emisă sau absorbită	Lungime de undă (m)	Energie (eV)	
R	Radio	$10^0 \leq \lambda \leq 10^8$	$1.24 \cdot 10^{-14} \leq \epsilon \leq 1.24 \cdot 10^{-6}$	
R	Microunde	$10^{-3} \leq \lambda \leq 10^0$	$1.24 \cdot 10^{-6} \leq \epsilon \leq 1.24 \cdot 10^{-3}$	
R, V	Infraroșu îndepărtat	$5 \cdot 10^{-5} \leq \lambda \leq 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-3} \leq \epsilon \leq 2.48 \cdot 10^{-2}$	
V	Infraroșu mijlociu	$3 \cdot 10^{-6} \leq \lambda \leq 5 \cdot 10^{-5}$	$2.48 \cdot 10^{-2} \leq \epsilon \leq 4.13 \cdot 10^{-1}$	
V, E	Infraroșu apropiat	$7.8 \cdot 10^{-7} \leq \lambda \leq 3 \cdot 10^{-6}$	$4.13 \cdot 10^{-1} \leq \epsilon \leq 1.59 \cdot 10^0$	
E	Vizibil	$3.8 \cdot 10^{-7} \leq \lambda$	$\epsilon \leq 3.26 \cdot 10^0$	
E		Roșu	$\lambda = 6.95 \cdot 10^{-7}$	$\epsilon = 1.78$
E				
E		Galben	$\lambda = 5.71 \cdot 10^{-7}$	$\epsilon = 2.17$
E				
E		Albastru	$\lambda = 4.78 \cdot 10^{-7}$	$\epsilon = 2.59$
E				
E		Mov	$\lambda = 4.16 \cdot 10^{-7}$	$\epsilon = 2.98$
E		$\lambda \leq 7.8 \cdot 10^{-7}$	$1.59 \cdot 10^0 \leq \epsilon$	
E	Ultraviolet apropiat	$3 \cdot 10^{-7} \leq \lambda \leq 3.8 \cdot 10^{-7}$	$3.26 \cdot 10^0 \leq \epsilon \leq 4.13 \cdot 10^0$	
E	Ultraviolet mijlociu	$2 \cdot 10^{-7} \leq \lambda \leq 3 \cdot 10^{-7}$	$4.13 \cdot 10^0 \leq \epsilon \leq 6.20 \cdot 10^0$	
E	Ultraviolet de vid	Îndepărtat	$1.2 \cdot 10^{-7} \leq \lambda \leq 2 \cdot 10^{-7}$	$6.20 \cdot 10^0 \leq \epsilon \leq 1.03 \cdot 10^1$
E, M		Extrem	$1 \cdot 10^{-8} \leq \lambda \leq 1.2 \cdot 10^{-7}$	$1.03 \cdot 10^1 \leq \epsilon \leq 1.24 \cdot 10^2$
M, N	Raze X	$1 \cdot 10^{-11} \leq \lambda \leq 1 \cdot 10^{-8}$	$1.24 \cdot 10^2 \leq \epsilon \leq 1.24 \cdot 10^5$	
N	Raze $\gamma$	$1 \cdot 10^{-13} \leq \lambda \leq 1 \cdot 10^{-11}$	$1.24 \cdot 10^5 \leq \epsilon \leq 1.24 \cdot 10^7$	
N	Raze cosmice	$\lambda \leq 1 \cdot 10^{-13}$	$1.24 \cdot 10^7 \leq \epsilon$	

Mișcare: Energie stocată în ...; R: rotație moleculară; V: vibrație moleculară; E: tranziții electronice; M: tranziții în miezul electronic; N: excitare nucleară

Tab. 10. Energii caracteristice mișcărilor la nivel molecular

Excitarea cu o radiație de o anumită energie la nivel molecular apar toate mișcărilor a căror energie caracteristică este cel mult egală cu energia de excitare.

### Distribuția după stări energetice Jüttner

Modelul lui Maxwell de distribuție după viteze a moleculelor unui gaz ideal a fost generalizat pentru viteze relativiste de Ferencz Jüttner [33]. Pornind de la expresia energiei cinetice relativiste se poate arăta că expresia energiei cinetice clasice este un caz particular al celei relativiste:

$$\frac{E_C^R}{mc^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{\frac{v^2}{c^2}}{\left(1 + \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\right) \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \rightarrow$$

$$mc^2 \left( \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} - 1 \right) = E_C^R = mv^2 \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right)^{-1} \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \xrightarrow{\frac{v}{c} \ll 1} \frac{mv^2}{2} = E_C^N$$

astfel încât distribuția după stări energetice Jüttner se obține înlocuind în distribuția Maxwell expresia energiei cinetice clasice cu expresia energiei cinetice relativiste:

$$PDF_{\text{Maxwell}}(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left( \sqrt{\frac{mN}{pV}} \right)^3 v^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mN}{pV} v^2}; \quad PDF_{\text{Maxwell}}(\epsilon) d\epsilon = PDF_{\text{Maxwell}}(v) dv; \quad v = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}} \rightarrow$$

$$\text{PDF}_{\text{Maxwell}}(\varepsilon) = \sqrt{\frac{8}{\pi m^2}} \left( \sqrt{\frac{mN}{pV}} \right)^3 \varepsilon e^{-\frac{N\varepsilon}{pV}} \cdot \frac{d}{d\varepsilon} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \sqrt{\frac{N}{pV}} \right)^3 \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{N\varepsilon}{pV}} \rightarrow$$

$$\text{PDF}_{\text{Jüttner}}(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \sqrt{\frac{N}{pV}} \right)^3 \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{N\varepsilon}{pV}}; \varepsilon = mc^2 \left( \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} - 1 \right); \text{PDF}_{\text{Jüttner}}(\varepsilon) d\varepsilon = \text{PDF}_{\text{Jüttner}}(v) dv \rightarrow$$

$$\text{PDF}_{\text{Jüttner}}(v) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \sqrt{\frac{N}{pV}} \right)^3 \sqrt{mc^2 \left( \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} - 1 \right)} e^{-\frac{N}{pV} mc^2 \left( \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} - 1 \right)} \cdot \frac{d}{dv} mc^2 \left( \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} - 1 \right) \rightarrow$$

$$\text{PDF}_{\text{Jüttner}}(v) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left( \sqrt{\frac{mN}{pV}} \right)^3 \cdot \frac{c^4}{(c^2 - v^2)^{\frac{3}{2}}} \cdot \sqrt{\frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} - 1} \cdot e^{-\frac{mN}{pV} c^2 \left( \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} - 1 \right)}$$

### Distribuția după stări energetice Fermi-Dirac

Numărul de posibilități de a distribui 'N' particule în 'A' nivele cu cel mult o particulă pe nivel (0 sau 1) este egal cu numărul de posibilități de a alege 'N' obiecte dintr-un număr total de 'A' adică (în care se notează cu f fracția de ocupare cu particule a nivelelor):

$$w(N, A) = \frac{A!}{N!(A-N)!}; f = \frac{N}{A} \rightarrow A = \frac{N}{f} \rightarrow w(N, f) = \frac{(N/f)!}{N!(N/f - N)!}$$

În ipoteza de independență, și anume pentru un sistem cu mai multe ('B') blocuri de nivele care nu interacționează reciproc (nu se transferă particule de la un bloc la altul), numărul de posibilități de distribuire a celor  $N_1, \dots, N_B$  particule este:

$$W(N_1, \dots, N_B, f_1, \dots, f_B) = \prod_{j=1}^B \frac{\frac{N_j!}{f_j}}{N_j! \left( \frac{N_j}{f_j} - N_j \right)!}; U = \ln(W) = \sum_{j=1}^B \left( \ln\left(\frac{N_j!}{f_j}\right) - \ln(N_j!) - \ln\left(\left(\frac{N_j}{f_j} - N_j\right)!\right) \right)$$

Punctele de extrem ale funcției W sunt aceleași cu punctele de extrem ale funcției U. Va fi observată acea valoare a funcției W (deci și a funcției U) care are cea mai mare șansă de observare (în raport cu observabilele  $N_j$ ) deci în raport cu observabilele  $N_j$  funcțiile W și U se află în punctul lor de extrem. Există două condiții ( $N = \sum_j N_j$  și  $E = \sum_j \varepsilon_j N_j$ ) care fac ca acest punct de extrem să fie unul cu legături. Aplicând metoda multiplicatorilor lui Lagrange punctele de extrem ale funcției U (și cele ale funcției W) supusă la constrângeri, se regăsesc printre punctele de extrem ale funcției V:

$$U = \max. | N = \sum_{j=1}^b N_j, E = \sum_{j=1}^b N_j \cdot \varepsilon_j \leftrightarrow U + \alpha(N - \sum_{j=1}^b N_j) + \beta(E - \sum_{j=1}^b N_j \cdot \varepsilon_j) = \max.$$

$$V = \ln(W) + \alpha(N - \sum_{j=1}^b N_j) + \beta(E - \sum_{j=1}^b N_j \cdot \varepsilon_j), V = \max. \leftrightarrow \frac{\partial V}{\partial N_i} = 0$$

Se exprimă aceste condiții de extrem:

$$0 \equiv \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_{j=1}^B \left( \ln \left( \frac{N_j!}{f_j} \right) - \ln(N_j!) - \ln \left( \left( \frac{N_j}{f_j} - N_j \right)! \right) \right) + \frac{\partial}{\partial N_i} \alpha \left( N - \sum_{j=1}^b N_j \right) + \frac{\partial}{\partial N_i} \beta \left( E - \sum_{j=1}^b N_j \cdot \varepsilon_j \right)$$

Pentru a obține o expresie analitică este necesar să recurgem la o aproximație în ceea ce privește derivata factorialului (aproximația lui Stirling), și anume:

$$\frac{\partial \sum_{j=1}^B \ln((a \cdot x)!) }{\partial x} = \frac{\partial \sum_{j=1}^B \ln((a \cdot x)!) }{\partial(a \cdot x)} \cdot \frac{\partial(a \cdot x)}{\partial x} \cong \frac{\partial \sum_{j=1}^B \ln \left( \frac{(a \cdot x)^{a \cdot x}}{e^{a \cdot x}} \right) }{\partial(a \cdot x)} \cdot a = a \cdot \ln(a \cdot x)$$

Înlocuind această aproximație în toate cele 3 expresii în care este implicată derivata logaritmului unui factorial, și grupând termenii ce depind de  $N_i$ , aceștia se reduc și relația obținută este independentă de valoarea lui  $N_i$ :

$$0 \equiv \frac{1}{f_i} \cdot \ln \left( \frac{1}{f_i} \cdot N_i \right) - \ln(N_i) - \left( \frac{1}{f_i} - 1 \right) \cdot \ln \left( \left( \frac{1}{f_i} - 1 \right) \cdot N_i \right) + \alpha(0-1) + \beta(0-\varepsilon_i)$$

$$\alpha + \beta \varepsilon_i = \frac{1}{f_i} \ln \frac{1}{f_i} + \frac{1}{f_i} \ln(N_i) - \ln(N_i) - \left( \frac{1}{f_i} - 1 \right) \ln \left( \frac{1}{f_i} - 1 \right) - \left( \frac{1}{f_i} - 1 \right) \ln(N_i) = \frac{1}{f_i} \ln \frac{1}{f_i} - \left( \frac{1}{f_i} - 1 \right) \ln \left( \frac{1}{f_i} - 1 \right)$$

Ecuția obținută poate fi simplificată prin aranjarea termenilor:

$$\alpha + \beta \varepsilon_i = \ln \frac{1}{f_i^{1/f_i}} - \ln \frac{(1-f_i)^{1/f_i}}{f_i^{1-f_i}} = \ln \frac{1}{f_i^{1/f_i} (1-f_i)^{1-f_i}} = \ln \frac{f_i^{1/f_i} f_i^{1/f_i}}{(1-f_i)^{1-f_i}} = \ln \frac{1}{f_i (1-f_i)^{1-f_i}}$$

Fie funcția:

$$g(x) = \ln \frac{1}{x(1-x)^x}$$

Soluțiile distribuției după energii se obțin cu ajutorul inversei funcției  $g$ . Problema nu are soluție analitică la cazul general. O valoare mică a lui  $x$  are semnificația unei populări foarte reduse a nivelelor energetice cu molecule ( $f = N/A$ ), ceea ce este perfect justificat la temperaturi foarte scăzute. Soluția analitică propusă independent de Fermi [34] și Dirac [35] este:

$$f_i = g^{-1}(\varepsilon_i) \stackrel{f_i \rightarrow 0}{\cong} \frac{1}{1 + e^{\alpha + \beta \cdot \varepsilon_i}}$$

Soluția de mai sus este din nou o aproximare, susținută de relațiile:

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} \left( \ln \frac{1}{x \cdot (1-x)^{1-x}} - \ln \frac{1-x}{x} - 1 \right) = 0; \quad \lim_{x \rightarrow 0^+} \left( \ln \frac{1}{x \cdot (1-x)^{1-x}} - \ln \frac{1-x}{x} - 1 \right) / x = \frac{1}{2} \rightarrow$$

$$\ln \frac{1}{x \cdot (1-x)^{1-x}} = 1 + \ln \frac{1-x}{x} + O(x)$$

unde  $O(x)$  este eroarea de aproximare care este liniară în  $x$ . Cu cât  $x$  se apropie de 0 mai mult, cu atât aproximația devine mai bună.

Aproximând astfel funcția  $g(x)$  expresia distribuției după energii se simplifică la:

$$\ln \frac{1}{f_i(1-f_i)^{\frac{1-f_i}{f_i}}} \cong 1 + \ln \frac{1-f_i}{f_i} = \alpha + \beta \varepsilon_i \rightarrow \frac{1}{f_i} - 1 \cong e^{\alpha-1+\beta \varepsilon_i} \rightarrow f_i \cong \frac{1}{1+e^{\alpha-1+\beta \varepsilon_i}}$$

În Fig. 20 s-a reprezentat funcția de distribuție a stărilor energetice în conformitate cu modelul de repartiție Fermi-Dirac. Se observă că în vecinătatea lui 0 funcția de aproximare propusă se suprapune peste distribuția care rezultă din modelul exact (v. Fig. 20).

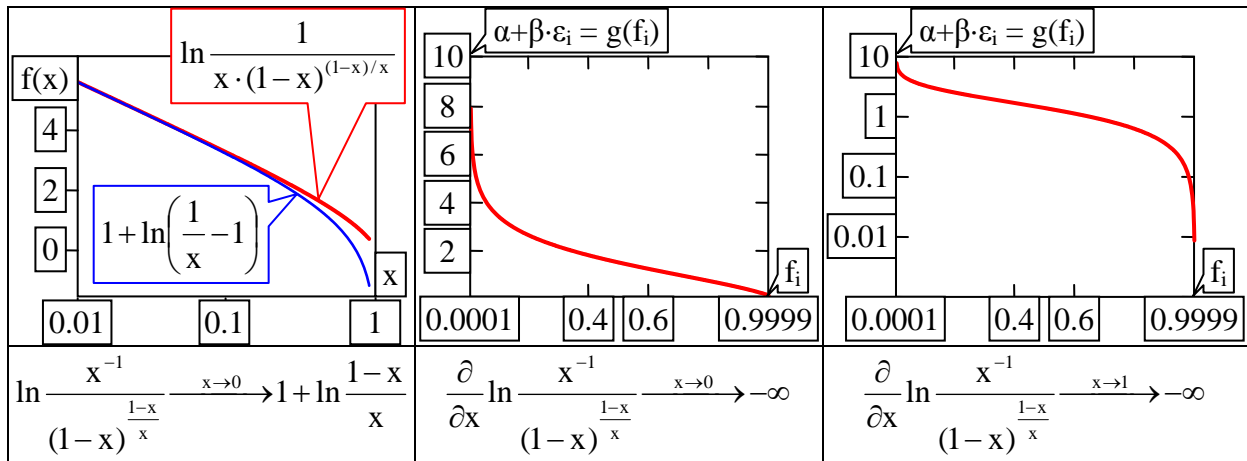


Fig. 20. Distribuția stărilor energetice Fermi-Dirac

În Fig. 20 se poate observa că în repartiția energetică Fermi-Dirac distribuția moleculelor după energii are două asimptote verticale.

### Distribuția după stări energetice Bose-Einstein

La temperaturi joase, particulele materiale (numiți bozoni) se comportă diferit de modelul propus de Boltzmann, având un număr finit de stări posibile energetice. Un rol esențial în modelul Bose-Einstein îl joacă atât numărul de particule din unitatea de volum (mai mare decât 'concentrația cuantică' la care distanța între particule este egală cu lungimea de undă de Broglie) cât și temperatura (joasă). Analiza a fost propusă inițial de Satyendra Nath Bose pentru distribuția energiei radiației [36] și adaptată de Albert Einstein pentru starea gazoasă [37, 38, 39]. Fie un sistem care evoluează la volum constant ( $V = \text{constant}$ ). Astfel se poate obține prin verificare directă că aranjamentul a 'n' particule în 'b' boxe este dat de relația (fie  $f$  fracția de ocupare medie a unei boxe  $\rightarrow n/b = f \rightarrow b = n/f$ ):

$$A(n, b) = \frac{(n+b-1)!}{n!(b-1)!} \rightarrow A(n, f) = \frac{(n+n/f-1)!}{n!(n/f-1)!}$$

Verificarea relației de mai sus se poate face remarcând că:  $A(n, 1) = 1$  (toate particulele stau în singura boxă);  $A(n, 2) = n+1$  (în prima boxă stau de la 0 la n particule, restul în a doua);

$A(0,3) = |\{000\}| = 1$ ;  $A(1,3) = |\{001,010,100\}| = 3$ ;  $A(2,3) = |\{002, 011, 020, 101, 110, 200\}| = 6$ ;  $A(3,3) = |\{003, 012, 021, 030, 102, 111, 120, 201, 210, 300\}| = 10$  și se poate astfel face un program care să genereze pentru 'n' și 'b' date toate numerele reprezentate în baza 'n+1' (cu 'cifre' între 0 și n) care sunt reprezentate în exact 'b' unități de memorie și să se numere câte dintre acestea au suma cifrelor exact 'n'.

Considerând că există J ( $j = 1, 2, \dots, J$ ) stări energetice ( $\varepsilon_j, \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots < \varepsilon_J$ ), fiecare dintre acestea conținând un număr propriu de boxe energetice ( $b_j$ ) și fiecare fiind populate cu un număr de molecule ( $n_j$ ), numărul total de aranjamente (W) este produsul numărului de aranjamente din cadrul fiecărei stări (completarea a 2 stări energetice  $\varepsilon_j < \varepsilon_k$ , fiecare cu  $n_j$  și  $n_k$  molecule este independentă una de cealaltă; fiind situate la energii diferite nu sunt posibile tranziții) dat de relația:

$$W = \prod_{j=1}^J A_j(n_j, b_j) = \prod_{j=1}^J \frac{(n_j + n_j / f_j - 1)!}{n_j! (n_j / f_j - 1)!}, \ln W = \ln(W) = \sum_{j=1}^J \ln \left( \frac{(n_j + n_j / f_j - 1)!}{n_j! (n_j / f_j - 1)!} \right)$$

Pentru relația de mai sus observabilele sunt  $n_j$  - numărul de particule ce ocupă fiecare stare energetică ( $\varepsilon_j$ ) în raport cu care conform tendinței naturale ilustrate în Fig. 45 la echilibru funcția W își atinge un maxim la numărul de particule  $N = \sum_j n_j$  dat și energia ( $E = \sum_j n_j \varepsilon_j$ ) date (în sistemul izolat). Funcția  $W = W(n_1, \dots, n_J)$  își atinge maximum când își atinge maximum și logaritmul acesteia. Motivul pentru care se trece de la W la lnW este că e mult mai comod de lucrat în scară logaritmică când se operează cu numere mari (numărul de molecule dintr-un sistem este un număr mare).

Transformând condiția de maxim cu constrângeri ( $N = \sum_j n_j = \text{constant}$ ;  $E = \sum_j n_j \varepsilon_j = \text{constant}$ ) asupra funcției lnW în condiția de maxim fără constrângeri asupra funcției  $\ln W_1 = \ln W + \alpha(N - \sum_j n_j) + \beta(E - \sum_j n_j \varepsilon_j)$ :

$$\ln W_1 = \ln W_1(n_1, \dots, n_J) = \sum_{j=1}^J \ln \left( \frac{(n_j + n_j / f_j - 1)!}{n_j! (n_j / f_j - 1)!} \right) + \alpha \left( N - \sum_{j=1}^J n_j \right) + \beta \left( E - \sum_{j=1}^J n_j \cdot \varepsilon_j \right) = \max$$

anularea derivatelor în punctul de maxim stabilește o serie de relații între numărul de stări caracteristice fiecărui nivel energetic și popularea nivelelor cu molecule:

$$\frac{\partial \ln W_1(n_1, \dots, n_J)}{\partial n_k} = \frac{\partial}{\partial n_k} \ln \left( \frac{(n_k + n_k / f_k - 1)!}{n_k! (n_k / f_k - 1)!} \right) + \alpha(0 - 1) + \beta(0 - \varepsilon_k) \equiv 0$$

Pentru numere mari,  $\log(n!) \approx n \cdot \log(n) - n$  este o bună aproximație și  $\partial(n \cdot \log(n) - n) / \partial n = \ln(n)$  simplifică relația:

$$\frac{\partial}{\partial n_k} \ln \left( \frac{(n_k \frac{1+f_k}{f_k} - 1)!}{n_k! (n_k \frac{1}{f_k} - 1)!} \right) = \frac{1+f_k}{f_k} \ln(n_k \frac{1+f_k}{f_k} - 1) - \ln(n_k) - \frac{1}{f_k} \ln(n_k \frac{1}{f_k} - 1) \rightarrow$$

$$\frac{\partial \ln W_1(n_1, \dots, n_J)}{\partial n_k} = \frac{1+f_k}{f_k} \ln(n_k \frac{1+f_k}{f_k} - 1) - \ln(n_k) - \frac{1}{f_k} \ln(n_k \frac{1}{f_k} - 1) - \alpha - \beta \varepsilon_k \equiv 0$$

Pentru:

$$n_k \frac{1+f_k}{f_k} \gg 1, \quad n_k \frac{1}{f_k} \gg 1$$

relația devine:

$$\alpha + \beta \varepsilon_k = \frac{1+f_k}{f_k} \ln(n_k \frac{1+f_k}{f_k}) - \ln(n_k) - \frac{1}{f_k} \ln(n_k \frac{1}{f_k}) \rightarrow \alpha + \beta \varepsilon_k = \frac{1+f_k}{f_k} \ln(\frac{1+f_k}{f_k}) - \frac{1}{f_k} \ln(\frac{1}{f_k})$$

Distribuția stărilor energetice este așadar aproximată de funcția:

$$g(x) = \frac{1+x}{x} \ln \frac{1+x}{x} - \frac{1}{x} \ln \frac{1}{x} = \ln \left( (1+x)^{\frac{1+x}{x}} x^{-\frac{1+x}{x}} \frac{1}{x^{\frac{1}{x}}} \right) = \ln \left( (1+x)^{\frac{1+x}{x}} x^{-1} \right) = \ln \frac{(1+x)^{\frac{1+x}{x}}}{x}$$

prin intermediul relației:

$$g(f_k) = \alpha + \beta \cdot \varepsilon_k$$

Ca și în cazul distribuției Fermi-Dirac,  $f_k = n_k/b_k$  este un număr subunitar mic la temperaturi joase. Se regăsește distribuția Bose-Einstein a moleculelor după energii dacă se folosește aproximația asigurată de relațiile:

$$1 + \ln \left( \frac{1}{x} + 1 \right) - \ln \frac{(1+x)^{\frac{1+x}{x}}}{x} \xrightarrow{x \rightarrow 0} 0; \quad \left( 1 + \ln \left( \frac{1}{x} + 1 \right) \right) / \ln \frac{(1+x)^{\frac{1+x}{x}}}{x} \xrightarrow{x \rightarrow 0} 1$$

când:

$$\alpha + \beta \varepsilon_k \cong 1 + \ln \left( \frac{1}{f_k} + 1 \right) \rightarrow \alpha - 1 + \beta \varepsilon_k \cong \ln \left( \frac{1}{f_k} + 1 \right) \rightarrow \frac{1}{f_k} + 1 \cong e^{\alpha - 1 + \beta \varepsilon_k} \rightarrow f_k \cong \frac{1}{e^{\alpha - 1 + \beta \varepsilon_k} - 1}$$

### Aplicații de calcul

**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<sup>2</sup>; (b) patine, cu arie totală de 2 cm<sup>2</sup>.

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 piele de o masă de 1kg prin vârful unui ac cu suprafața de 10<sup>-2</sup>mm<sup>2</sup>. R: [9.8 · 10<sup>2</sup>MPa = 9.7 · 10<sup>3</sup>atm].

**Ex.3.** Să se calculeze presiunea la baza unei coloane de lichid, cu densitatea  $\rho$  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  $\alpha$  cu verticala. R: [ $p = \rho gl \cos(\alpha)$ ].

**Ex.5.** Să se calculeze presiunea exercitată pe suprafața unui submarin nuclear aflat la adâncimea de 10000m în Groapa Marianelor.

Rezolvare: Folosind formula obținută în Ex.3 și densitatea apei ( $\rho_{H_2O} \approx 1000 \text{ kg/m}^3$ ), accelerația gravitațională ( $g \approx 9.81 \text{ ms}^{-2}$ ) și adâncimea, rezultă o presiune hidrostatică  $p_1 = 98100000 \text{ N/m}^2 \approx 968.17 \text{ atm}$ . La aceasta se adaugă presiunea hidrostatică exercitată de coloana de aer atmosferic  $p_2 \approx 1 \text{ atm}$  deci presiunea exercitată pe suprafața submarinului este  $p_1 + p_2 = 969.17 \text{ atm}$ .

**Ex.6.** Să se obțină temperatura în grade Celsius la care un termometru calibrat în grade Fahrenheit arată aceeași valoare numerică pentru temperatură.

Rezolvare: Se pornește de la relația ce leagă cele două scale de temperatură (v. Tab. 2) și se pune condiția ca cele două valori să fie egale:  $9 \cdot t = 5 \cdot (t - 32) \rightarrow 4 \cdot t = -5 \cdot 32 \rightarrow t = -40 \text{ (}^\circ\text{C, }^\circ\text{F)}$ .

**Ex.7.** La câte grade fierbe și respectiv îngheață apa pe scala Delisle?

Rezolvare: Se pornește de la relația ce leagă cele două scale de temperatură ( $2t_{De} = 3(100 - t_C)$ , v. Tab. 2) și se obține pentru  $t_C = 0 \text{ (}^\circ\text{C)}$  valoarea  $t_{De} = 150 \text{ (}^\circ\text{De)}$  care este punctul de îngheț al apei și respectiv pentru  $t_C = 100 \text{ (}^\circ\text{C)}$  valoarea  $t_{De} = 0 \text{ (}^\circ\text{De)}$  care este punctul de fierbere al apei?

**Ex.8.** Câte grade desparte fierberea apei de înghețul acesteia pe scara Newton? Este o creștere de  $1^\circ\text{N}$  mai mare decât o creștere de  $1^\circ\text{C}$ ?

Rezolvare: Se pornește de la relația ce leagă cele două scale de temperatură ( $100t_N = 33t_C$ , v. Tab. 2), se introduc în formulă cele două valori pentru  $t_C$  ( $0^\circ\text{C}$  și  $100^\circ\text{C}$ ) pentru a se obține valorile în grade Newton ( $0^\circ\text{N}$  și respectiv  $33^\circ\text{N}$ ) iar diferența ce desparte fierberea de îngheț pe scala Newton este de  $33^\circ\text{N}$ . În aceeași formulă se introduce acum  $t_N = 1^\circ\text{N}$  care reprezintă în același timp diferența de la  $0^\circ\text{N}$  la  $1^\circ\text{N}$  iar rezultatul în grade Celsius este  $t_C = 3.03^\circ\text{C}$  deci este un grad Newton de mai mult de 3 ori mai mare decât un grad Celsius.

**Ex.9.** Unde fierbe apa pe scala Rømer? Care scală de temperatură oferă o precizie mai mare în ipoteza că toate sunt etalate în unități de grad?

Rezolvare: Utilizând relația ce leagă scala de temperatură Rømer de scala Celsius ( $40t_{Ro} = 300 + 21t_C$ , v. Tab. 2) se obține pentru  $t_C = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  o valoare a temperaturii Rømer  $t_{Ro} = (300 + 2100)/40 = 60^\circ\text{C}$ . Pentru a doua parte a întrebării este suficient să ne raportăm la scala Celsius, și anume scalele care au coeficientul ce înmulțește temperatura în grade Celsius ( $t_C$  în Tab.2) subunitar vor indica o variație de temperatură cuprinsă în mai puține diviziuni decât scala Celsius (cum este cazul, în ordine, pentru scalele Rømer, Newton și Réaumur), cele care au coeficientul ce înmulțește temperatura în grade Celsius unitar (un singur caz, scala Kelvin) vor

indica o variație de temperatură cuprinsă tot atâtea diviziuni cât scala Celsius, iar cele care au coeficientul ce înmulțește temperatura în grade Celsius supraunitar vor indica o variație de temperatură cuprinsă în mai multe diviziuni cât scala Celsius. Două scale sunt astfel mai precise: Fahrenheit și Rankine.

**Ex.10.** Dacă compoziția unei probe de meteorit ce conține  $10^{-2}$  mol trebuie analizată independent de 100 de laboratoare ce metodă de analiză recomandați?

Rezolvare: Dacă proba ar necesita o singură analiză, atunci conform Tab.4 metoda de analiză care se recomandă este metodă chimică. Însă cerința suplimentară impune ca proba să se fragmenteze în 100 de părți, ceea ce înseamnă că fiecare parte va avea aproximativ (sau mai puțin, dacă se păstrează un martor)  $10^{-2}/100 = 10^{-4}$  mol, ceea ce face ca metoda de analiză recomandată să fie instrumentală pentru microcantități.

**Ex. 11.** Care este relația între componentele verticală și orizontală ale vitezei unei particule care lovește suprafața orizontală periodic loviturile fiind la o distanță  $d$  una de cealaltă, particula fiind sub acțiunea câmpului gravitațional?

Rezolvare: Între 2 ciocniri particula își schimbă valoarea componentei verticale a vitezei de la  $-v_y$  la  $v_y$  ca urmare a ciocnirii perfect elastice (instantanee) și a accelerației gravitaționale  $g$  (pe durata între ciocniri) deci  $2v_y = g\delta t$ . În același timp ea parcurge distanța  $d$  pe orizontală în timpul  $\delta t$ , deci  $d = v_x \delta t$ . Eliminând timpul din cele două  $2v_y/g = d/v_x \rightarrow 2v_x v_y = g \cdot d$ .

**Ex. 12.** Să se verifice dacă lucrul mecanic  $dw = -p \cdot dV$  este funcție de stare pentru un (mol de) gaz ideal ( $p \cdot V = RT$ ).

Rezolvare: Gazul ideal are 2 grade de libertate astfel încât integrala  $\int dw$  nu poate fi evaluată decât dacă se definește un drum:  $W = \int dw = -\int p \cdot dV = -\int (RT/V) \cdot dV$ . Fie acest drum dat de  $p \cdot V^\gamma = \alpha = \text{ct}$ . În acest caz integrala devine:  $\int dw = -\int p \cdot dV = -\int \alpha V^{-\gamma} \cdot dV = -\alpha \int V^{-\gamma} \cdot dV$ . Integrala este evaluată diferit în funcție de valorile lui  $\gamma$ . Astfel, dacă  $\gamma = 0$  atunci  $W(\gamma=0) = -p \cdot (V_2 - V_1) = -R \cdot (T_2 - T_1)$ . Dacă  $\gamma = 1$  atunci  $W(\gamma=1) = -\alpha \cdot \ln(V_2/V_1) = -RT \cdot \ln(V_2/V_1) = -p_1 V_1 \cdot \ln(V_2/V_1) = -p_2 V_2 \cdot \ln(V_2/V_1)$ . Dacă  $\gamma \neq 0, 1$  atunci  $W(\gamma \neq 0, 1) = -\alpha \cdot \int V^{-\gamma} \cdot dV = -(V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1})\alpha/(\gamma-1) = -(\alpha V_2^{-\gamma+1} - \alpha V_1^{-\gamma+1})/(\gamma-1) = -(p_2 V_2 - p_1 V_1)/(\gamma-1) = -R(T_2 - T_1)/(\gamma-1)$ . În oricare din aceste cazuri se poate verifica că dacă  $1 \neq 2$  (adică  $p_1 \neq p_2$ , și/sau  $V_1 \neq V_2$  și/sau  $T_1 \neq T_2$ ) valoarea  $W$  este nenulă ( $\neq 0$ ) ceea ce arată că lucrul mecanic nu este o funcție de stare.

**Ex.13.** Să se arate că temperatura este o funcție de stare pentru un (mol de) gaz ideal ( $p \cdot V = RT$ ).

Rezolvare: Diferențiala totală  $dT$  se exprimă dintr-o funcție explicită de funcții de stare și deci este o funcție de stare. Se poate însă verifica:  $R \cdot dT = p \cdot dV + V \cdot dp$  și  $\partial p / \partial p = 1 = \partial V / \partial V$  sau cu ajutorul derivatelor de ordinul 2 ale temperaturii:  $\partial^2 T / \partial p \partial V = \partial^2 (pV/R) / \partial p \partial V = \partial (V/R) / \partial V = 1/R$  și  $\partial^2 T / \partial V \partial p = \partial^2 (pV/R) / \partial V \partial p = \partial (p/R) / \partial p = 1/R$  cele două fiind întotdeauna egale.

**Ex. 14.** Care este viteza medie a moleculelor de  $\text{CO}_2$  la  $25^\circ\text{C}$  când energia are 3 componente de

translație și 2 de rotație?

Rezolvare: Înlocuind pentru  $J = 3$  (viteze reale) și  $J = 5$  (viteze virtuale) în Tab.8 se obține  $M(v^2) = (3) \cdot (RT/M)$ .  $M^2(v) = (8/\pi) \cdot (RT/M)$ .  $M(s^2) = (5) \cdot (RT/M)$ .  $M(s) = (128/9\pi) \cdot (RT/M)$ . Folosind valorile numerice  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .  $M(\text{CO}_2) = 12+2 \cdot 16 = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 44 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ .  $T = (273 + 25) \text{ K} = 298 \text{ K}$  se obține  $RT/M = 5.631 \cdot 10^4 \text{ m}^2\text{s}^{-2}$ . Înlocuind:

$$\sqrt{M(v^2)} = \sqrt{(3 \cdot 5.631 \cdot 10^4)} \text{ ms}^{-1} = 411 \text{ ms}^{-1} = 1480 \text{ km/h.}$$

$$M(v) = \sqrt{(2.546 \cdot 5.631 \cdot 10^4)} \text{ ms}^{-1} = 379 \text{ ms}^{-1} = 1363 \text{ km/h.}$$

$$\sqrt{M(s^2)} = \sqrt{(5 \cdot 5.631 \cdot 10^4)} \text{ ms}^{-1} = 531 \text{ ms}^{-1} = 1910 \text{ km/h.}$$

$$M(s) = \sqrt{(4.527 \cdot 5.631 \cdot 10^4)} \text{ ms}^{-1} = 505 \text{ ms}^{-1} = 1818 \text{ km/h.}$$

**Ex.15.** Care este viteza medie a moleculelor de  $\text{N}_2$  la  $25^\circ\text{C}$  când energia are trei componente de translație și două de rotație?

Rezolvare: în mod identic cu Ex.14, exceptând că acum  $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , și  $RT/M = 8.848 \cdot 10^4 \text{ m}^2\text{s}^{-2}$ .

$$\sqrt{M(v^2)} = \sqrt{(3 \cdot 8.848 \cdot 10^4)} \text{ ms}^{-1} = 515 \text{ ms}^{-1} = 1855 \text{ km/h.}$$

$$M(v) = \sqrt{(2.546 \cdot 8.848 \cdot 10^4)} \text{ ms}^{-1} = 475 \text{ ms}^{-1} = 1709 \text{ km/h.}$$

$$\sqrt{M(s^2)} = \sqrt{(5 \cdot 8.848 \cdot 10^4)} \text{ ms}^{-1} = 665 \text{ ms}^{-1} = 2395 \text{ km/h.}$$

$$M(s) = \sqrt{(4.527 \cdot 8.848 \cdot 10^4)} \text{ ms}^{-1} = 633 \text{ ms}^{-1} = 2278 \text{ km/h.}$$

**Ex.16.** Care este viteza medie a moleculelor de  $\text{H}_2\text{O}$  la  $225^\circ\text{C}$  când energia are trei componente de translație și trei de rotație?

Rezolvare: în mod identic cu Ex.14, exceptând că acum  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Gamma(6.5)/\Gamma(3) = 15\sqrt{(2\pi)}/16$  și  $RT/M = 23 \cdot 10^4 \text{ m}^2\text{s}^{-2}$ .

$$\sqrt{M(v^2)} = \sqrt{(3 \cdot 23 \cdot 10^4)} \text{ ms}^{-1} = 831 \text{ ms}^{-1} = 2991 \text{ km/h.}$$

$$M(v) = \sqrt{(2.546 \cdot 23 \cdot 10^4)} \text{ ms}^{-1} = 765 \text{ ms}^{-1} = 2755 \text{ km/h.}$$

$$\sqrt{M(s^2)} = \sqrt{(6 \cdot 23 \cdot 10^4)} \text{ ms}^{-1} = 1175 \text{ ms}^{-1} = 4229 \text{ km/h.}$$

$$M(s) = \sqrt{(5.522 \cdot 23 \cdot 10^4)} \text{ ms}^{-1} = 1127 \text{ ms}^{-1} = 4057 \text{ km/h.}$$

**Ex.17.** Cu cât se mișcă mai repede moleculele de oxigen decât cele de azot din aer?

Rezolvare:  $T \approx 273 + 17 = 290 \text{ K}$ .  $\sqrt{(RT)} = 49.103 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ .

$$\frac{1}{\sqrt{M(\text{N}_2)}} - \frac{1}{\sqrt{M(\text{O}_2)}} = \left( \frac{1}{\sqrt{28 \cdot 10^{-3}}} - \frac{1}{\sqrt{32 \cdot 10^{-3}}} \right) \text{ kg}^{-1/2} \text{ mol}^{1/2} = 0.386 \text{ kg}^{-1/2} \text{ mol}^{1/2}$$

$$\sqrt{M(v_{\text{N}_2}^2)} - \sqrt{M(v_{\text{O}_2}^2)} = \sqrt{RT} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{M(\text{N}_2)}} - \frac{1}{\sqrt{M(\text{O}_2)}} \right) \cdot \sqrt{3} = 49.103 \cdot 0.386 \cdot \sqrt{3} \text{ ms}^{-1},$$

$$M(v_{\text{N}_2}) - M(v_{\text{O}_2}) = \sqrt{RT} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{M(\text{N}_2)}} - \frac{1}{\sqrt{M(\text{O}_2)}} \right) \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi}} = 49.103 \cdot 0.386 \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi}} \text{ ms}^{-1}$$

$$\sqrt{M(s_{N_2})} - \sqrt{M(s_{O_2})} = \sqrt{RT} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{M(N_2)}} - \frac{1}{\sqrt{M(O_2)}} \right) \cdot \sqrt{5} = 49.103 \cdot 0.386 \cdot \sqrt{5} \text{ ms}^{-1}$$

$$M(s_{N_2}) - M(s_{O_2}) = \sqrt{RT} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{M(N_2)}} - \frac{1}{\sqrt{M(O_2)}} \right) \cdot \sqrt{\frac{128}{9\pi}} = 49.103 \cdot 0.386 \cdot \sqrt{\frac{128}{9\pi}} \text{ ms}^{-1}$$

Efectuând calculele:

$$\sqrt{M(v_{N_2})} - \sqrt{M(v_{O_2})} = 49.103 \cdot 0.386 \cdot \sqrt{3} \text{ ms}^{-1} = 32.8 \text{ ms}^{-1} = 118 \text{ km/h},$$

$$M(v_{N_2}) - M(v_{O_2}) = 49.103 \cdot 0.386 \cdot \sqrt{8/\pi} \text{ ms}^{-1} = 30.2 \text{ ms}^{-1} = 109 \text{ km/h}$$

$$\sqrt{M(s_{N_2})} - \sqrt{M(s_{O_2})} = 49.103 \cdot 0.386 \cdot \sqrt{5} \text{ ms}^{-1} = 42.4 \text{ ms}^{-1} = 153 \text{ km/h}$$

$$M(s_{N_2}) - M(s_{O_2}) = 49.103 \cdot 0.386 \cdot \sqrt{128/9\pi} \text{ ms}^{-1} = 40.3 \text{ ms}^{-1} = 145 \text{ km/h}$$

deci dacă s-ar inventa radare pentru viteza virtuală moleculele de azot ar fi sigur amendate pe autostradă de moleculele de oxigen (moleculele de azot se mișcă mai repede decât cele de oxigen și nicidecum invers).

**Ex.18.** Să se arate că într-un sistem deschis, format dintr-un gaz ideal, temperatura este o funcție de stare.

Rezolvare: Oricare ar fi o stare de echilibru a sistemului deschis în echilibru cu mediul din jurul său, acesta se supune legii gazului ideal. Se pornește de la ecuația de stare a gazului ideal ( $pV=NkT$ ). Cel mai simplu este să se arate că derivatele parțiale de ordinul 2 nu depind de ordinea de derivare (evoluția sistemului nu depinde de drumul pe care acesta îl urmează în raport cu coordonatele sale). În cazul unui sistem deschis, atât  $p$ ,  $V$  cât și  $N$  (numărul total de molecule) pot varia. Astfel, prin calcul direct, rezultă:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial V \partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial \left( \frac{pV}{k_B N} \right)}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial (pV)}{\partial V} \frac{1}{Nk_B} = \frac{\partial (p)}{\partial p} \frac{1}{Nk_B} = \frac{1}{Nk_B} = \frac{\partial (V)}{\partial V} \frac{1}{Nk_B} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial (pV)}{\partial V} \frac{1}{Nk_B} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial \left( \frac{pV}{k_B N} \right)}{\partial p} = \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial N \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial \left( \frac{pV}{k_B N} \right)}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{pV}{k_B} \frac{\partial}{\partial N} \frac{1}{N} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{-pV}{k_B N^2} = \frac{-p}{k_B N^2} = \frac{p}{k_B} \frac{\partial}{\partial N} \frac{1}{N} = \frac{\partial}{\partial N} \frac{\partial \left( \frac{pV}{k_B N} \right)}{\partial V} = \frac{\partial^2 T}{\partial V \partial N}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial N \partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial \left( \frac{pV}{k_B N} \right)}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{pV}{k_B} \frac{\partial}{\partial N} \frac{1}{N} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{-pV}{k_B N^2} = \frac{-V}{k_B N^2} = \frac{V}{k_B} \frac{\partial}{\partial N} \frac{1}{N} = \frac{\partial}{\partial N} \frac{\partial \left( \frac{pV}{k_B N} \right)}{\partial p} = \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial N}$$

ceea ce arată că temperatura este o diferențială exactă deci definește o funcție de stare.

**Ex.19.** Să se exprime o relație care să caracterizeze un drum urmat de un gaz ideal în care întreaga energie a gazului se transformă în lucru mecanic.

Rezolvare: Una din ipotezele gazului ideal este că întreaga sa energie (energia totală) este stocată sub formă de energie cinetică. Se poate astfel scrie energia (totală a) gazului astfel:

$$E = \sum_{j=1}^N \frac{m \cdot v_j^2}{2} = \frac{m}{2} \sum_{j=1}^N v_j^2 = \frac{mN}{2} \frac{\sum_{j=1}^N v_j^2}{N} = \frac{mN}{2} M(v^2) \stackrel{\frac{1}{3}M(v^2) = \frac{pV}{mN}}{=} = \frac{3}{2} pV$$

Se scrie acum condiția impusă ( $dE = dw$ ) și se ține seama că  $dw = -pdV$  (prin definiție). Urmează că:  $(\frac{3}{2}) \cdot d(p \cdot V) = -p \cdot dV \rightarrow (\frac{3}{2}) \cdot (p \cdot dV + V \cdot dp) + p \cdot dV = 0 \rightarrow (\frac{5}{2}) \cdot p \cdot dV + (\frac{3}{2}) \cdot V \cdot dp = 0 \rightarrow (\frac{5}{3}) \cdot p \cdot dV + V \cdot dp = 0$ . Cum  $p, V \neq 0 \rightarrow (\frac{5}{3}) \cdot (dV/V) + (dp/p) = 0 \rightarrow (\frac{5}{3}) \cdot \ln(V) + \ln(p) = C \rightarrow pV^{5/3} = e^C$ . S-a obținut astfel ecuația de transformare adiabatică  $pV^\gamma = ct$ . Cu  $\gamma = 5/3$  (gazul ideal).

**Ex.20.** Să se obțină expresia energiei pentru moleculele unui gaz aflat la o anumită temperatură știind că analiza chimică a arătat că gazul conține molecule de oxigen și analiza spectrală a arătat că emisii se produc doar în domeniul radio și microunde.

Rezolvare: Moleculele de oxigen sunt diatomice ( $O_2$ ). Întrucât se află în stare gazoasă, energia are 3 componente datorită translației centrului de masă al moleculelor. La acestea se pot adăuga și alte componente (v. Tab. 9). Conform cu Tab. 10, emisiile doar în domeniul radio și microunde arată că moleculele posedă pe lângă mișcarea de translație suplimentar doar mișcare de rotație. Folosind un sistem de coordonate sferice fixat în centrul de masă al unei molecule de oxigen se poate arăta că (din cele 3 grade de libertate oferite de sistemul de coordonate sferice molecula poate folosi doar 2 pentru rotație, atomii rămânând mereu la aceeași distanță față de centrul de masă) doar coordonatele unghiulare ( $\varphi$  și  $\theta$ ) reprezintă grade de libertate ale mișcării de rotație. În consecință în expresia energiei pentru moleculele de oxigen intră 5 componente: 3 componente pentru mișcarea de translație și 2 pentru mișcarea de rotație și  $E = (\frac{5}{2}) \cdot nRT$ .

**Ex.21.** În condiții similare exercițiului 20 să se calculeze numărul componentelor energiei pentru un amestec de gaze format din  $O_2, N_2, CO_2$  și  $H_2O$  la care se cunoaște raportul fracțiilor molare  $O_2:N_2:CO_2:H_2O = f_1:f_2:f_3:f_4$ .

Rezolvare: Urmând un raționament similar celui din Ex.19 se pot obține numărul componentelor energiei pentru cele 4 gaze implicate astfel:  $O_2, N_2, CO_2$ : 5 componente (3 translație, 2 rotație);  $H_2O$ : 6 componente (3 translație, 3 rotație). Întrucât energia se distribuie în mod egal între toate aceste gaze din amestec (echilibru) numărul de componente ale energiei este o valoare medie. Valoarea medie este o valoare ponderată în raport cu numărul de molecule din fiecare specie în parte. Așadar  $c_{med} = (c_1 \cdot f_1 + c_2 \cdot f_2 + c_3 \cdot f_3 + c_4 \cdot f_4) / (f_1 + f_2 + f_3 + f_4) = (5f_1 + 5f_2 + 5f_3 + 6f_4) / (f_1 + f_2 + f_3 + f_4)$ .

**Ex.22.** Să se reprezinte grafic distribuția moleculelor după una din componentele energiei ( $f(\epsilon_x)$ ) pentru Helium (la  $T = 30K, 300K$  și  $3000K$ ) și pentru Radon (la  $300K$  și  $3000K$ ). Se dau  $M(He) = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(Rn) = 222 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (și constanta gazelor  $R = 8.3144621 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

Rezolvare: Se calculează mai întâi cantitatea  $a^2 = (\frac{1}{2}) \cdot m \cdot N / (p \cdot V)$  în ipoteza gazului ideal:

$$a^2 = \frac{1}{2} \frac{mN}{pV} = \frac{1}{2} \frac{mN}{nRT} = \frac{1}{2} \frac{mN N_A}{NRT} = \frac{1}{2} \frac{M}{RT}$$

Distribuția modulului uneia din componentele vitezei se obține din multiplicarea cu 2 a funcției de distribuție a unei componente a vitezei ( $-\infty < v_x < \infty \rightarrow 0 \leq |v_x| < \infty$ ,  $\text{PDF}(|v_x|) = \text{PDF}(v_x) + \text{PDF}(-v_x)$ ) iar distribuția după energie este identică cu distribuția după pătratul vitezei. Graficul obținut este redat în Fig. 21.

La temperaturi joase și mase mari (v. Rn la 30K în Fig. 21) pătratele componentelor vitezei sunt mici și intervalul de variație al acestora este îngust. În fapt acesta este și motivul pentru care la temperaturi joase materia este capturată în fază solidă, cu atomii în poziții rigide. De fapt Radonul este în fază solidă până pe la aproximativ 200K și lichidă până la aproximativ 210K. La temperaturi mari și mase mici (v. He la 3000K în Fig. 21) pătratele componentelor vitezei sunt mari și au un interval de variație mare. Astfel, forma distribuției după energii este purtătoarea informației cu privire la starea de agregare.

$$\text{PDF}(v_x^2) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} a \cdot e^{-a^2 v_x^2}$$

Rn, 30K   Rn, 300K   He, 30K   Rn, 3000K   He, 300K   He, 3000K  
 $a = 2 \cdot 10^{-2}$     $a = 7 \cdot 10^{-3}$     $a = 3 \cdot 10^{-3}$     $a = 2 \cdot 10^{-3}$     $a = 9 \cdot 10^{-4}$     $a = 3 \cdot 10^{-4}$

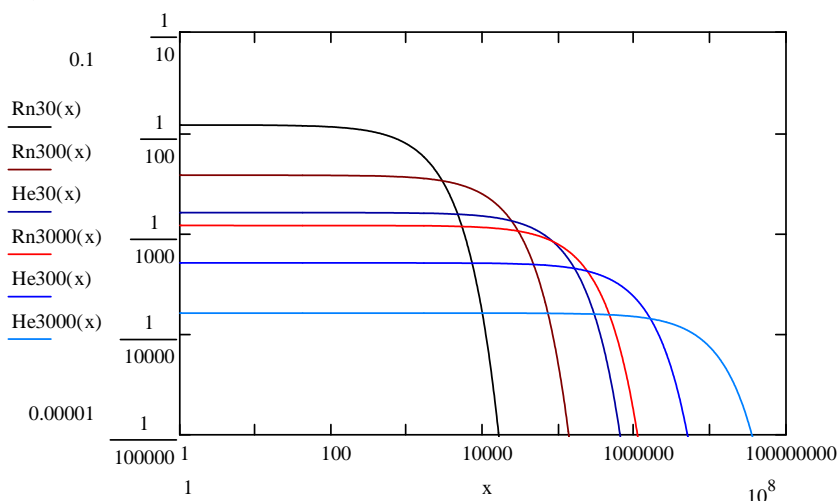


Fig. 21. Distribuția moleculelor după valoarea unei componente a energiei în 6 cazuri

Cea mai importantă observație este însă că nu toate moleculele au aceeași energie. Drept consecință, pentru moleculele care nu sunt monoatomice și la care numărul de grade de libertate dă numărul de componente ale energiei, prezența energiilor înalte cauzează activarea unor componente suplimentare ale energiei. Este astfel de așteptat ca în cazul moleculelor poliatomice numărul gradelor de libertate pe care un sistem de molecule îl posedă să nu fie nici număr întreg (rezultând și el ca valoare medie) și nici constant cu temperatura.

**Ex. 23.** Să se obțină energia cea mai probabilă din distribuția moleculelor după energie în cazul limită Maxwell-Boltzmann.

Rezolvare: S-a arătat că următoarea funcție dă distribuția după viteze pentru o componentă a energiei:

$$f(x) = a \cdot e^{-\pi a^2 x^2}, \text{ unde } 2\pi a^2 = (mN)/(pV) = M/(RT)$$

Presupunând că energia cinetică are J componente ( $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_J$ ) și pentru fiecare

componentă se poate exprima o viteză virtuală ( $s$ ) în lungul acesteia ( $\varepsilon_j = m \cdot s_j^2 / 2$ ) valoarea probabilității ca o moleculă să aibă componentele vitezelor virtuale  $s_1, s_2, \dots, s_J$  este dată de:

$$\prod_{j=1}^J f(s_j) ds_1 \dots ds_J = a^J \cdot e^{-\pi a^2 (s_1^2 + \dots + s_J^2)} ds_1 \dots ds_J = a^J \cdot e^{-\pi a^2 s^2} \frac{ds_1 \dots ds_J}{ds dq_1 \dots dq_{J-1}}$$

Jacobianul schimbării de variabile se găsește în Tab. 6 iar evaluarea integralelor unghiulare în Tab. 7.

$$\frac{ds_1 \dots ds_J}{dq_0 \dots dq_{J-1}} = s^{J-1} \cdot \prod_{k=1}^{J-2} \sin^{J-k-1}(q_k); \prod_{k=0}^{J-2} \int_0^{\pi/2} \sin^k(q_{k+1}) dq_{k+1} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\pi^{J/2-1}}{2^{J-2} \Gamma(J/2)}$$

Făcând înlocuirile se obține expresia densității de probabilitate pentru vitezele virtuale:

$$\text{PDF}(s) = 2^J \cdot a^J \cdot e^{-\pi a^2 s^2} \cdot s^{J-1} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\pi^{J/2-1}}{2^{J-2} \Gamma(J/2)} ds \rightarrow \text{PDF}(s) = \frac{2\pi^{J/2} a^J}{\Gamma(J/2)} s^{J-1} e^{-\pi a^2 s^2}; a^2 = \frac{1}{2\pi} \frac{M}{RT}$$

Pentru a obține densitatea de probabilitate pentru energie trebuie să exprimăm probabilitatea infinitezimală în două moduri: după viteze și după energii când rezultă:

$$\text{PDF}(s) ds = \text{PDF}(\varepsilon) d\varepsilon; \varepsilon = m s^2 / 2 \rightarrow \text{PDF}(\varepsilon) = (\Gamma(J/2))^{-1} \cdot (k_B T)^{-\frac{J}{2}} \cdot (\varepsilon)^{\frac{J-1}{2}} \cdot e^{-(k_B T)^{-1} \varepsilon}$$

Moleculele cu energia cea mai probabilă sunt acele molecule care fac maximă densitatea de probabilitate și se găsesc printre rădăcinile derivatei acesteia:

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \text{PDF}(\varepsilon) \equiv 0 \rightarrow \varepsilon = \frac{J-2}{2} k_B T$$

Făcând apel la formulele stabilite în Tab. 8 se poate exprima energia moleculelor cu viteza egală cu viteza medie și respectiv egală cu viteza pătratică medie (energia medie):

$$M(s^1) = \sqrt{\frac{2pV}{mN}} \Gamma\left(\frac{J+1}{2}\right) / \Gamma\left(\frac{J}{2}\right) \rightarrow \frac{m}{2} M^2(s^1) = \frac{pV}{N} \left( \Gamma\left(\frac{J+1}{2}\right) / \Gamma\left(\frac{J}{2}\right) \right)^2 = k_B T \left( \Gamma\left(\frac{J+1}{2}\right) / \Gamma\left(\frac{J}{2}\right) \right)^2$$

$$M(s^2) = J \frac{pV}{mN} \rightarrow \frac{m}{2} M(s^2) = \frac{m}{2} \cdot \frac{JpV}{mN} = \frac{J}{2} \cdot k_B T$$

Se observă astfel că între energia medie și energia la modă este o diferență care crește odată cu creșterea temperaturii independent de numărul componentelor energiei:

$$\bar{\varepsilon} = k_B T \cdot (J/2), \hat{\varepsilon} = k_B T \cdot ((J-2)/2) \rightarrow \bar{\varepsilon} - \hat{\varepsilon} = k_B T$$

Mai mult, energia moleculelor cu viteza la modă este diferită de energia la modă a moleculelor:

$$\frac{\partial}{\partial s} \text{PDF}(s) = \frac{\partial}{\partial s} \frac{2\pi^{J/2} a^J}{\Gamma(J/2)} s^{J-1} e^{-\pi a^2 s^2} \equiv 0 \rightarrow \hat{s}^2 = \frac{J-1}{2\pi a^2}; 2\pi a^2 = \frac{M}{RT} \rightarrow \frac{m\hat{s}^2}{2} = \frac{J-1}{2} \cdot k_B T$$

astfel încât se stabilesc următoarele inegalități:

$$\hat{\varepsilon} = \frac{J-2}{2} \cdot k_B T \leq \frac{m\hat{s}^2}{2} = \frac{J-1}{2} \cdot k_B T \leq \frac{m\bar{s}^2}{2} = \left( \Gamma\left(\frac{J+1}{2}\right) / \Gamma\left(\frac{J}{2}\right) \right)^2 \cdot k_B T \leq \bar{\varepsilon} = \frac{J}{2} \cdot k_B T$$

## Termodinamică

### Energia internă a ansamblurilor moleculare și echilibrul chimic

S-a arătat (v. 'Generalizarea distribuției după viteze la un număr de grade de libertate oarecare') că indiferent de numărul ( $J$ ) componentelor energiei cinetice ( $E_C$ ), acestea cumulează fiecare câte  $p \cdot V/2$ , astfel încât energia cinetică se poate exprima în forma:

$$E_C = \frac{J \cdot p \cdot V}{2}$$

Se poate evidenția rolul echilibrului chimic în această ecuație. Astfel, fie un ansamblu molecular în echilibru mecanic și termic format din  $I$  sisteme care ocupă împreună același spațiu delimitat de volumul  $V$ . Asupra fiecărui sistem putem aplica raționamentul care a condus la exprimarea cantitativă a energiei cinetice făcând abstracție de prezența în același spațiu a celorlalte sisteme ( $E_{C,i} = J_i \cdot p_i \cdot V/2$ , pentru fiecare  $1 \leq i \leq I$ ). Energia este o mărime aditivă, astfel încât în cadrul definit de echilibrul mecanic și termic energia ansamblului este suma energiilor constituenților ( $E_C = \sum_{0 \leq i \leq I} E_{C,i}$ ). Energia așa cum este ea exprimată de relația  $E_C = J \cdot p \cdot V/2$  face apel la două mărimi observabile, volumul  $V$  și presiunea  $p$ , care au sens și sunt observabile atât pentru cele  $I$  sisteme cât și pentru ansamblu, deci se poate exprima formal (formal pentru că nu avem nici o incidență asupra mărimii numărului de componente ale energiei,  $J$ ):  $E_C = J \cdot p \cdot V/2$ .

Combinând relațiile de mai sus, se obține că:  $J \cdot p \cdot V/2 = \sum_{0 \leq i \leq I} J_i \cdot p_i \cdot V/2 \rightarrow J \cdot p = \sum_{0 \leq i \leq I} J_i \cdot p_i$

În acest moment, fie că facem apel la legea lui Dalton [<sup>40</sup>] fie că urmărim ilustrația din Fig. 22, ajungem la aceeași concluzie, că presiunea  $p$  și presiunile (parțiale)  $p_i$  sunt legate prin intermediul relației:  $p = \sum_{0 \leq i \leq I} p_i$

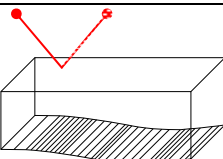
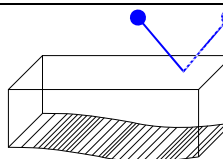
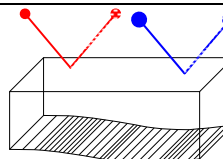
Sistemul "S1"	Sistemul "S2"	Ansamblul "S1+S2"
		
$P_x = (2 \cdot m \cdot v_x) \cdot (N_x/2) = m \cdot S \cdot N \cdot v_x^2 \cdot t/V; F_x = P_x/t = m \cdot S \cdot N \cdot v_x^2/V; p_x = F_x/S = N \cdot m \cdot v_x^2/V; p = M(p_x)$		
$p_{S1} \cdot V = M(N_1 \cdot m_1 \cdot v_{1,x}^2)$ $p_{S1} \cdot V = 2 \cdot N_1 \cdot M(m_1 \cdot v_{1,x}^2/2)$ $p_{S1} \cdot V/2 = N_1 \cdot M(\epsilon_{1,x}) = E_{S1,x}$	$p_{S2} \cdot V = M(N_2 \cdot m_2 \cdot v_{2,x}^2)$ $p_{S2} \cdot V = 2 \cdot N_2 \cdot M(m_2 \cdot v_{2,x}^2/2)$ $p_{S2} \cdot V/2 = N_2 \cdot M(\epsilon_{2,x}) = E_{S2,x}$	$E_{S1+S2,x} = E_{S1,x} + E_{S2,x}$ $E_{S1+S2,x} = p_{S1} \cdot V/2 + p_{S2} \cdot V/2$ $E_{S1+S2,x} = (p_{S1} + p_{S2}) \cdot V/2$
$E_{S1+S2,x} = (p_{S1+S2}) \cdot V/2 = (p_{S1} + p_{S2}) \cdot V/2 \rightarrow p_{S1+S2} = p_{S1} + p_{S2} \rightarrow \dots \rightarrow p_{S1+\dots+S_I} = p_{S1} + \dots + p_{S_I}$		

Fig. 22. Presiunea ansamblurilor moleculare

Ultimele două relații permit exprimarea numărului componentelor energiei cinetice pentru ansamblurile moleculare (care este o relație între mărimi intensive):

$$J = \sum_{i=1}^I p_i \cdot J_i / \sum_{i=1}^I p_i$$

Relația intensivă de definire a numărului componentelor energiei unui ansamblu

molecular conține intrinsec factorul structură chimică. Astfel, pentru un sistem închis în care se află de exemplu atomi de oxigen în stare gazoasă, există cel puțin 3 specii chimice cu structură diferită: oxigenul atomic (pentru care fie  $J_1 = 3$ ), oxigenul biatomic (pentru care fie  $J_2 = 5$ ) și oxigenul triatomic (pentru care fie  $J_3 = 6$ ) și amestecul este caracterizat de un număr fracționar de componente ale energiei în raport cu contribuția fiecărei specii în parte în stocarea energiei interne, așa cum rezultă din relația de mai sus. Următorul tabel (v. Tab. 11) redă o serie de observații cu privire la mărimile implicate.

Mărime sau relație	Ce referă	Ce exprimă	Ce tip are	
$E_{C,i} = J_i \cdot p_i \cdot V/2$	referă un sistem de molecule identice	expresia energiei cinetice a sistemului de molecule identice	relație informală	
$E_C = \sum_{i=1 \leq i \leq J} E_{C,i}$	stabilește relația între ansamblu și sistemele ce îl compun	are loc în ipoteza că sistemele sunt în echilibru unul cu altul	aditivitatea energiei	
$E_C = J \cdot p \cdot V/2$	referă un ansamblu molecular	expresia energiei cinetice interne a ansamblului	relație formală	
$E_{C,i}$	energie cinetică internă	referă un sistem format din molecule identice	este o măsură a energiei cinetice stocate în sistemul molecular	măsură extensivă
$E_C$	energie cinetică internă	referă un ansamblu de sisteme distincte	este o măsură a energiei cinetice stocate în ansamblul molecular	măsură extensivă
$J$	numărul componentelor energiei cinetice interne	este o măsură a structurii chimice	câte componente ale energiei cinetice poate stoca în medie o moleculă	măsură intensivă
$p$	presiunea	este o măsură a interacțiunii sistemului cu mediul	cât este de mare opoziția sistemului la a suferi modificări dimensionale	măsură intensivă
$V$	volumul	este o măsură a cantității de substanță	cât de mare este sistemul molecular supus observației	măsură extensivă

Tab. 11. Observații cu privire la energia internă a unui sistem în echilibru

Definiția numărului de componente ale energiei cinetice trebuie să fie una formală: rezultatul calculului pe baza formulei de mai sus în orice caz real de amestecuri dă o valoare fracționară (poate chiar irațională). Aceasta este și realitatea, pentru că moleculele care 'cad' în stările de energie mai înalte își activează stări energetice suplimentare ( rotații, vibrații), și astfel au mai multe componente ale energiei decât moleculele care 'cad' în stări de energie mai joasă.

Energia cinetică internă nu cuantifică însă energia internă totală ( $E$ ) a unui sistem molecular oarecare (v. Fig. 23).

$E$	Energia internă (totală)
$E = E_C + E_P$	Componentele energiei interne
$E_C$	Energia cinetică
$E_C = E_T + E_R + E_V$	Componentele energiei cinetice
$E_T$	Energia mișcării de translație
$E_R$	Energia mișcării de rotație
$E_V$	Energia mișcării de vibrație
$E_P$	Energia potențială
$E_P = E_A + E_B$	Componentele energiei potențiale
$E_A$	Energia de repaus a atomilor
$E_B$	Energia de repaus a legăturilor chimice

Fig. 23. Componentele energiei interne

În obținerea distribuției după energia cinetică a moleculelor prin maximizarea șansei de observare s-au impus două condiții pentru sistemul supus observației, și anume ca numărul de particule ( $N = \sum_i N_i$ ) și energia cinetică a acestora ( $E = \sum_i \varepsilon_i N_i$ ) să rămână constante. La acestea două s-a adăugat implicit ipoteza că acestea se află și în echilibru chimic, și anume acestea nu suferă transformări. Aceste condiții definesc un sistem izolat (Fig. 24) și sunt în general prea restrictive pentru situațiile reale.

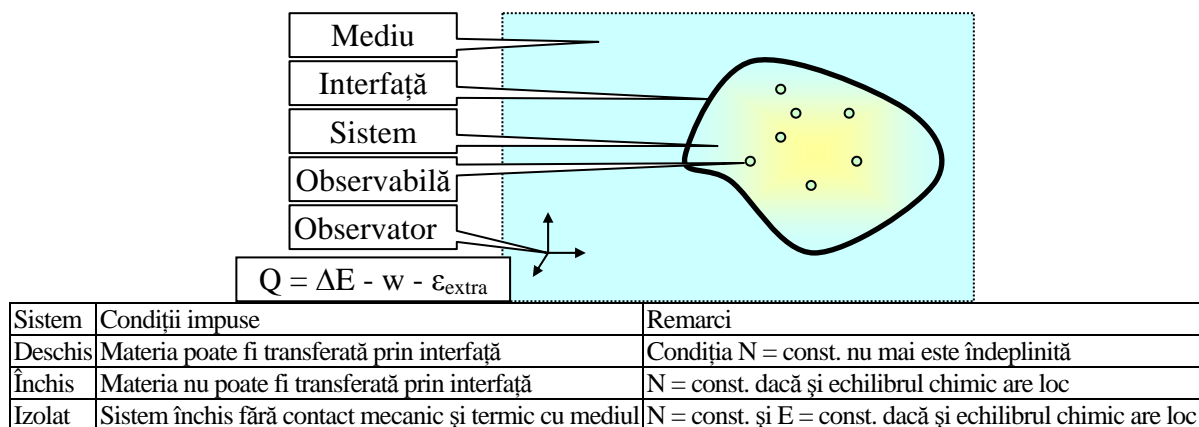


Fig. 24. Variația energiei interne în sisteme închise și domeniul observației

Dacă o stare de echilibru a unui sistem referă echilibrul mecanic, termic și chimic, se poate remarca că conceptul de echilibru este caracteristic unei submulțimi a mulțimii sistemelor izolate, însă nu este suficient ca sistemul să fie izolat pentru ca să se afle în echilibru (v. Fig. 24).

În același timp, revenind asupra funcției de măsurare (v. Fig. 2), în mod obligatoriu localizarea observației în raport cu cea a observatorului împarte spațiul fizic în mulțimea supusă observației (sau 'sistem') și complementul acestei mulțimi în raport cu universul în care este localizat observatorul (numit 'mediu înconjurător' sistemului). Mulțimea sau sistemul supus observației este delimitat de mediul înconjurător în mod formal de o suprafață de separare (sau interfață, v. Fig. 24). În raport cu această interfață o categorie mai puțin restrictivă de sisteme decât sistemele izolate o reprezintă sistemele închise.

Așa cum este ilustrat în Fig. 24 variația energiei interne a unui sistem închis în raport cu un observator situat în mediu poate avea loc ca urmare a transferului termic cu mediul (sub formă de căldură,  $q$ ), interacțiunilor mecanice cu mediul (sub formă de lucru mecanic,  $w$ ) sau datorită schimbărilor ce au loc în sistem fără a avea legătură cu una dintre aceste două tipuri de interacțiuni (cuprinse în componenta  $\varepsilon_{\text{extra}}$ ):

$$Q = \Delta E - w - \varepsilon_{\text{extra}} \text{ (pentru sisteme închise)}$$

Astfel, variația energiei interne a sistemelor închise cuprinde două cantități observabile: lucrul mecanic (observabil prin intermediul deplasărilor mecanice) și căldura (observabilă prin intermediul variațiilor de temperatură) și o cantitate datorată schimbărilor din sistem altele decât cele observabile prin intermediul căldurii sau lucrului mecanic.

## Procese elementare

Observarea transformării energiei interne din și în căldură și lucru mecanic presupune definirea la nivel formal a unor experimente în acest sens. 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.

### Efectuarea de lucru mecanic și procese cvasistatice

Considerând o diagramă reprezentând o variație a presiunii în raport cu volumul (v. Fig. 25) lucrul mecanic poate fi cuantificat prin suma ariilor de sub diagramă.

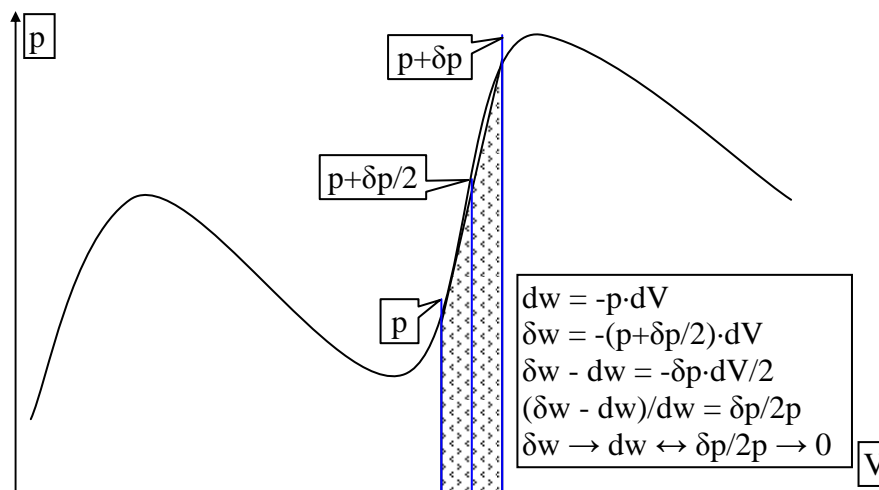


Fig. 25. Lucrul mecanic și variațiile finite ale presiunii: procese cvasistatice

Experimentul formal definit de Fig. 25 permite observarea variațiilor finite ale lucrului mecanic ( $w$ ) prin intermediul variațiilor infinitezimale ( $dw$ ) când presiunea variază suficient de lent ( $dp/p \rightarrow 0$ ) aceste procese fiind numite cvasistatice.

### Dilatarea

Experimentul formal definit de Fig. 25, poate fi particularizat pentru cazul în care avem un cilindru cu piston mobil, fără frecare, de arie  $A$  rigid și fără masă (v. Fig. 26), caz în care ne permite să obținem expresia lucrului mecanic ( $dw = -F \cdot dz = -(p \cdot A)dz = -p \cdot (a \cdot dz) = -p \cdot dV$ ). În același timp, câteva cazuri particulare sunt de importanță teoretică (v. Fig. 26).

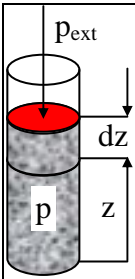
	Lucrul mecanic	$dw$	Mărimi care intervin
	Dilatare	$-p_{ext} \cdot dV$	$p_{ext}$ presiune exterioară (Pa); $dV$ variație volum ( $m^3$ )
Dilatare la suprafață	$\gamma \cdot d\sigma$	$\gamma$ tensiune superficială (Pa·m); $d\sigma$ variație suprafață ( $m^2$ )	
Alungire	$f \cdot dl$	$f$ tensiunea (N); $dl$ variație lungime (m)	
Cazuri particulare de dilatare			
Liberă ( $F = 0$ )	$p_{ext} = 0$	$dw = -p_{ext} \cdot dV = 0 \rightarrow w = 0$	
La presiune constantă	$p_{ext} = ct.$	$dw = -p_{ext} \cdot dV$ ; $w = \int dw = -p_{ext} \cdot \int dV = -p_{ext} \cdot \Delta V$	
Reversibilă	$p = p_{ext}$	$p_{ext} \cdot dV = p \cdot dV \rightarrow w = \int dw = -\int p_{ext} \cdot dV = -\int p \cdot dV$	

Fig. 26. Dilatarea și lucrul mecanic al presiunii exterioare

Așa cum se poate observa și în Fig. 26, (din punct de vedere molecular) lucrul este transferul de energie datorită mișcării ordonate, sau, altfel spus, lucrul este transferul de energie ce folosește mișcarea ordonată a atomilor din mediu.

### Schimbul de căldură și echilibrul termic

Considerând trei sisteme izolate (v. Fig. 27) transferul de căldură poate fi cuantificat prin variațiile de temperatură. În acest sens, al doilea sistem îl reprezintă un termometru.

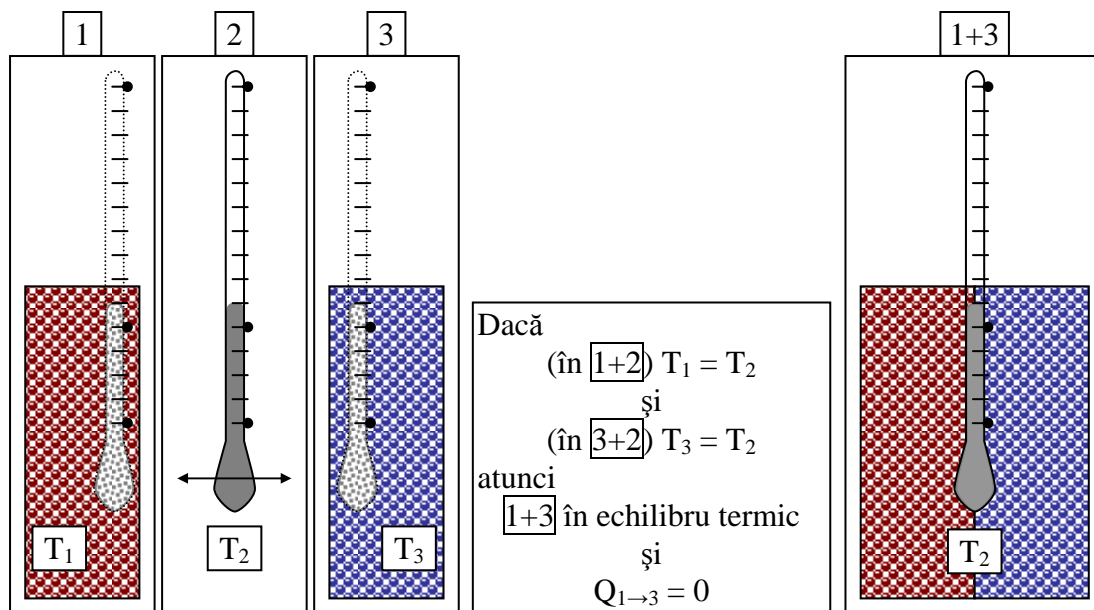


Fig. 27. Schimbul de căldură și echilibrul termic: principiul 0 al termodinamicii

Experimentul formal definit de Fig. 27 permite observarea absenței transferului de căldură ( $Q_{1 \rightarrow 3} = 0$ ) prin observarea prezenței echilibrului termic ( $T_1 = T_2 = T_3$ ). Este de remarcat astfel că (v. Fig. 27) căldura este transferul de energie ce folosește mișcarea termică (dezordonată) a atomilor din mediu.

### Dilatarea cvasistatică izotermă a gazului ideal

Considerând un gaz ideal (pentru care ecuația de stare este  $pV = nRT$ ), expresia lucrului mecanic efectuat ( $dw = -p_{\text{ext}} \cdot dV$ ) într-un proces cvasistatic ( $dp \ll p$ ) la temperatură constantă ( $T = \text{ct.}$ ) este:

$$w_{\text{rev}} = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} \cdot dV = - \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \cdot dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} \cdot dV = -nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Semnificația acestui lucru mecanic este (exceptând semnul) aria subgraficului funcției de dependență  $p = p(V)$  din transformarea izotermă (v. Fig. 28).

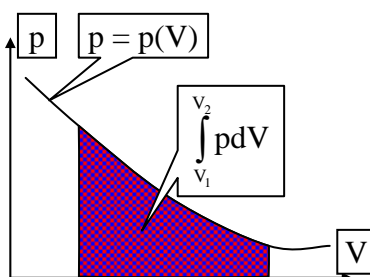


Fig. 28. Semnificația lucrului mecanic în procesele cvasistatice

Așa cum se poate observa și în Fig. 28, semnificația lucrului mecanic rezultă din semnificația integralei Riemann [41] pe intervalul considerat.

## Principiul I al termodinamicii

Așa cum s-a văzut, în anumite condiții este posibil să se izoleze sistemul supus observației de influența unei serii de factori și în aceste condiții se poate urmări evoluția sistemului în raport cu evoluția unui număr restrâns de parametri de stare. Așa cum este înregistrată variația de energie internă în raport cu un observator situat în mediu, permite definirea unor procese elementare (v. Tab. 12).

$\delta Q = dE - \delta W$			
Constrângere	Consecință	Tip procese	Exemple gaz ideal
$\Delta E = 0$	$Q = -w$	Ciclice	Ciclul Carnot
$w = 0$	$\Delta E = Q$	Izocore	$V = \text{constant}$
$Q = 0$	$\Delta E = w$	Adiabatic	$pV^{(\gamma-1)/\gamma} = \text{constant}$
$\Delta p = 0$		Izobare	$V/T = \text{constant}$
$\Delta T = 0$		Izoterme	$pV = \text{constant}$

Tab. 12. Principiul I al termodinamicii și procese elementare în sisteme închise

Așa cum este definită (pe baza stării sistemului, stare caracterizată de parametri de stare, v. Fig. 23) energia internă ( $E$ ) este o funcție de stare (deci diferențiala acesteia este exactă, nu depinde de drum). Așa cum s-a arătat în cazul particular al gazului ideal, lucrul mecanic nu este o funcție de stare (deci diferențiala acesteia este inexactă, depinde de drum). În mod obligatoriu nici căldura nu poate fi o funcție de stare (ca diferență între o diferențială exactă și una inexactă). Astfel în aproximația când  $\epsilon_{\text{extra}} = 0$  pentru sisteme închise relația între variația de energie internă, căldură și lucrul mecanic se scrie în forma:  $\delta Q = dE - \delta W$ . expresie cunoscută sub numele de principiul I al termodinamicii (v. Tab. 12).

### Procese adiabatic și măsurarea variației energiei interne

Procesele adiabatic sunt procesele care se desfășoară fără transfer de căldură (v. Tab. 12). O consecință a principiului I al termodinamicii este posibilitatea evaluării variației energiei interne pe baza măsurării lucrului mecanic efectuat în procese adiabatic (v. Fig. 29).

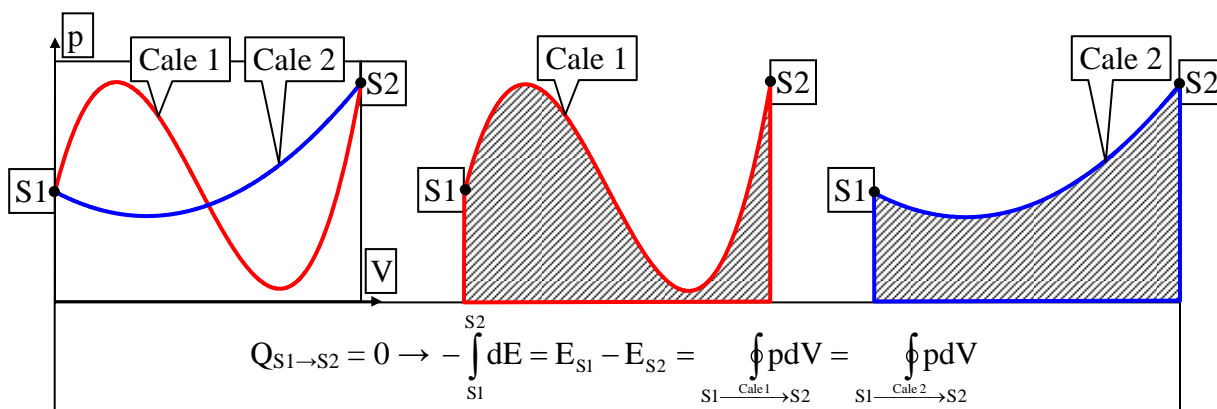


Fig. 29. Lucrul mecanic în urma transformărilor adiabatic este același indiferent de cale

Procesele de transfer de căldură pot fi limitate pe două căi: izolarea sistemului de mediu (de exemplu prin intermediul vidului, v. Fig. 27) sau prin accelerarea desfășurării procesului (timp de desfășurare foarte mic, insuficient pentru un transfer de căldură).

## Căldura în procesele ciclice

Procesele ciclice au proprietatea că sistemul revine după o perioadă de timp la o stare anterioară (v. Fig. 30).

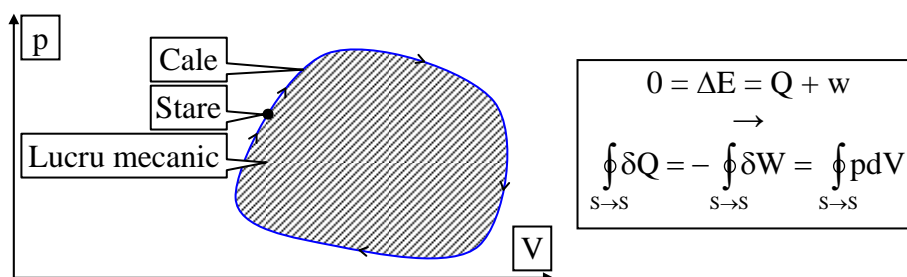


Fig. 30. Relația între lucrul mecanic și căldură în procesele ciclice

Această proprietate conferă un avantaj, și anume oferă posibilitatea de a evalua căldura transferată între sistem și mediu prin intermediul lucrului mecanic efectuat. Cum aria suprafeței delimitate de calea parcursă în diagrama presiune-volum este totdeauna pozitivă, atunci și transferul de căldură este pozitiv și astfel totdeauna în procesele ciclice (în care sistemul ajunge din nou într-o aceeași stare în care a mai fost odată) sistemul preia din mediu o energie ordonată (lucrul mecanic) și transferă înapoi o energie dezordonată (căldura).

Așa cum este ilustrat în Fig. 30 principiul I al termodinamicii pe cale de consecință exclude posibilitatea existenței unui '*perpetum mobile de speța I*' și anume care să producă lucru mecanic fără modificarea energiei interne. Ceea ce ilustrează Fig. 30 este că (în limitele proceselor cvasistatice în care lucrul mecanic are semnificația ariei din Fig. 30) din contră, procesele în urma cărora energia internă nu se modifică consumă lucru mecanic și produc căldură.

## Capacități calorice. Calorimetrul. Entalpia

O altă constrângere în cadrul definit de principiul I al termodinamicii (v. Tab. 12) sunt procesele care evoluează păstrând volumul sistemului supus observației constant. Pentru o transformare finită:  $\Delta E = Q$ , 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, se măsoară variația energiei sale interne  $\Delta E$  (v. Tab. 12).

În fapt este o aproximație, pentru că păstrarea volumului constant de exemplu la un container când parametrii de stare ai sistemului din container variază și în același timp containerul se află în echilibru termic cu sistemul este o idealizare deoarece se știe că orice solid suferă modificări dimensionale cu creșterea temperaturii (v. Fig. 31).

Odată cu creșterea temperaturii însă modificările dimensionale ale solidelor pot fi însă neglijate în raport cu variațiile dimensionale cu temperatura doar în raport cu variațiile dimensionale ce apar în starea gazoasă (v. Fig. 32).

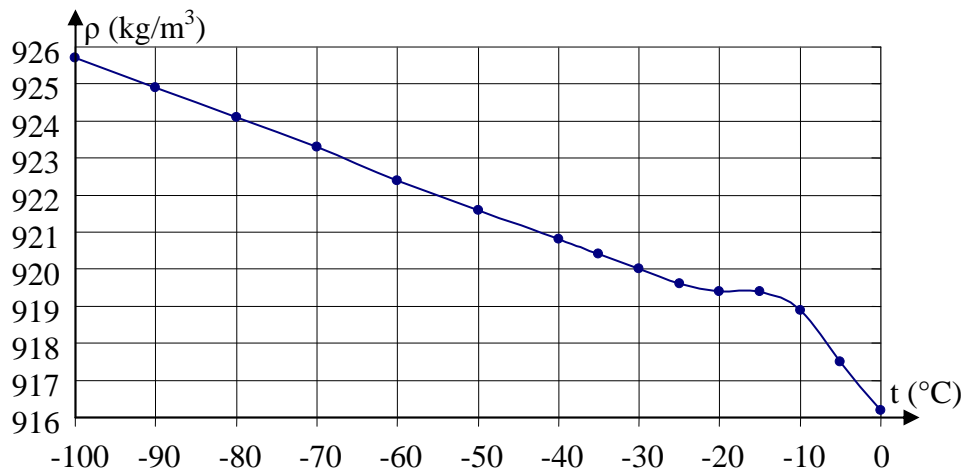


Fig. 31. Variația densității gheții cu temperatura

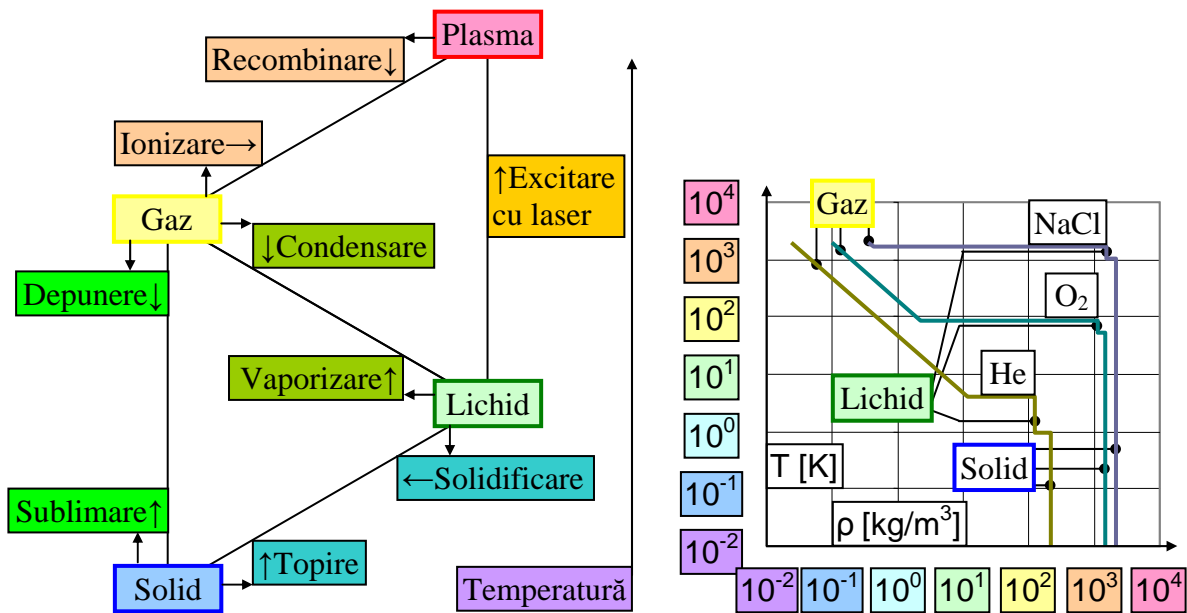


Fig. 32. Stări de agregare și variația densității cu temperatura în scară logaritmică

Cu ajutorul calorimetrului, este posibil însă să se măsoare o capacitate calorică, care exprimă variația căldurii în raport cu temperatura (v. Fig. 33).

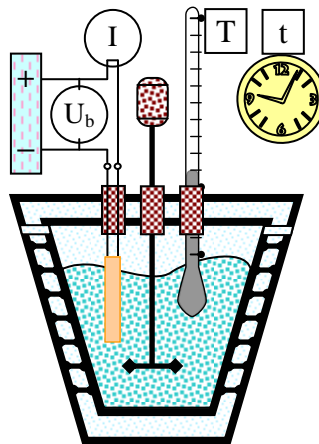


Fig. 33. Calorimetrul: măsurarea  $C_p = (\partial H / \partial T)_{p=\text{constant}}$

Dacă este folosit calorimetrul (v. Fig. 33) pentru a determina căldura transferată de apă la încălzire, atunci trebuie să se țină seama că și densitatea apei variază cu temperatura (v. Fig. 34).

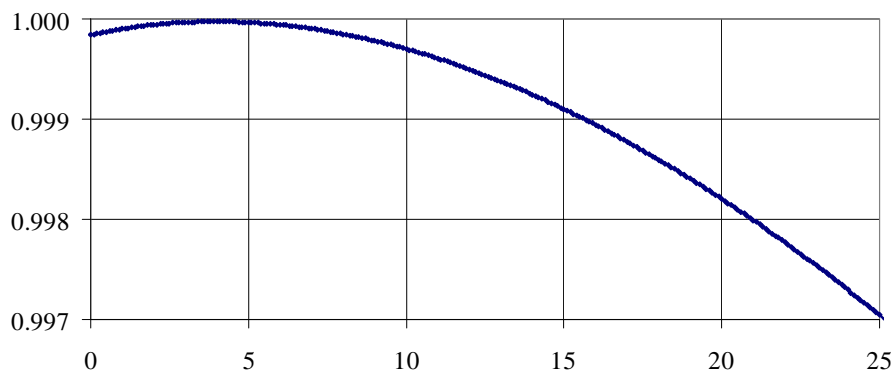


Fig. 34. Variația densității apei cu temperatura

Pentru o cantitate de apă în contact cu atmosfera care se încălzește cu ajutorul calorimetrului (v. Fig. 33) pe un domeniu de temperatură pentru care variația densității este cunoscută (v. Fig. 34) căldura este folosită de apă pentru a efectua un lucru mecanic împotriva presiunii exterioare (care este presiunea atmosferică) și în același timp produce o variație în energia internă (v. Tab. 12). În fapt și aceasta este o aproximație, pentru că odată cu creșterea temperaturii, o parte din apă trece sub formă de vapori (deci se pierde o cantitate de apă din sistemul supus observației). În limitele acestei aproximații însă, căldura primită de sistem de la circuitul electric al calorimetrului ( $Q = U_b \cdot I \cdot t$ ) se regăsește sub formă de variație de energie ( $\Delta E$ ) și de volum ( $\delta V$ ):

$$U_b \cdot I \cdot t = Q = \Delta E - w = \Delta E - (-p_{\text{atm}} \cdot \delta V) = \Delta E + p \cdot \delta V$$

Experimental însă s-a pus în evidență că pentru variații mici de temperatură ( $\delta T$ ) cantitatea de căldură transferată ( $\delta Q = U_b \cdot I \cdot \delta t$ ) la acea temperatură ( $\delta Q = \delta Q(T)$ ) este proporțională cu variația de temperatură:

$$C(T) = C = \frac{\delta Q(T)}{\delta T}$$

Mărimea  $C(T)$  definită de relația de mai sus se numește capacitate calorică și se poate determina cu ajutorul calorimetrului (v. Fig. 33).

Pentru o cantitate de gaz închisă într-un calorimetru (container solid) de volum  $V$ , variațiile volumului containerului cu temperatura sunt mult mai mici decât variațiile volumului gazului dacă ar fi lăsat să se dilate împotriva presiunii atmosferice (la presiune constantă). În acest caz căldura absorbită de gaz ar fi folosită, aproape în integralitatea sa, pentru creșterea energiei interne și relația între căldura cedată de rezistența electrică a calorimetrului și căldura primită de gaz permite stabilirea (și determinarea cu ajutorul calorimetrului) unei constante (mai corect spus un coeficient) de dilatare la volum constant:

$$(\text{la volum constant, } \delta V=0): \Delta E + p \cdot \delta V = Q = C_V \cdot \Delta T; Q = U_b \cdot I \cdot t$$

Valoarea coeficient experimental (din diferențe finite) este corespunzătoare funcției formale 'capacitate calorică la volum constant':

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial t} \right|_{V=ct} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \left. \frac{\delta Q}{\delta t} \right|_{V=ct} = C_V = C_V(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left. \frac{\Delta E}{\Delta T} \right|_{V=ct} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V=constant}$$

De importanță este și dilatarea la presiune constantă (de exemplu împotriva presiunii atmosferice), caz în care aceeași căldură observată cu ajutorul calorimetrului reprezintă un alt coeficient:

$$\text{(la presiune constantă, } \delta V \neq 0): \Delta E + p \cdot \delta V = Q = C_p \cdot \Delta T; Q = U_b \cdot I \cdot t$$

Valoarea coeficient experimental (din diferențe finite) este corespunzătoare funcției formale 'capacitate calorică la presiune constantă':

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial t} \right|_{p=ct} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \left. \frac{\delta Q}{\delta t} \right|_{p=ct} = C_p = C_p(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left. \frac{\Delta E + p \Delta V}{\Delta T} \right|_{p=ct} = \left. \frac{\partial (E + pV)}{\partial T} \right|_{p=ct}$$

Energia internă (E), presiunea (p) și volumul (V) sunt funcții de stare deci și  $H = E + pV$  este o funcție de stare. Se introduce astfel pe cale naturală o nouă funcție de stare: entalpia (H):

$$H = E + pV, H \text{ entalpie}$$

și relația de determinare a capacității calorice la presiune constantă este de fapt gradientul acestei funcții de stare pe direcția de variație a temperaturii:

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial t} \right|_{p=ct} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \left. \frac{\delta Q}{\delta t} \right|_{p=ct} = C_p = C_p(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left. \frac{\Delta H}{\Delta T} \right|_{p=ct} = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p=ct}$$

Așa cum evidențiază și relațiile de mai sus, capacitățile calorice sunt funcții de temperatură. Pentru exemplificare, s-a reprezentat grafic (v. Fig. 35) variația capacității calorice la presiune constantă a mercurului folosind datele experimentale din [42].

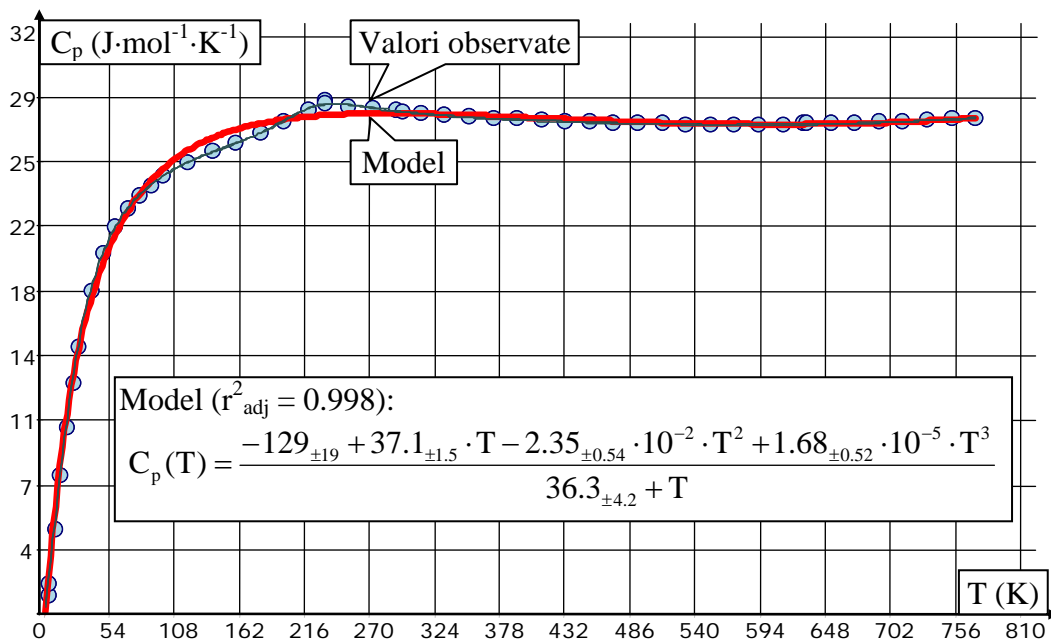


Fig. 35. Capacitatea calorică la presiune constantă a mercurului

Așa cum se observă în Fig. 35 (unde s-a reprezentat dintr-o baterie de peste 200 de modele căutate cu aplicația FindGraph v. 2.281 [43]) modelul cu cea mai mică eroare standard

relativă la numărul de parametri: 0.07) funcțiile raționale aproximează bine evoluția capacității calorice cu temperatura.

Atât capacitatea calorică la volum constant ( $C_V$ ) cât și capacitatea calorică la presiune constantă ( $C_p$ ) sunt mărimi extensive. Prin împărțire la cantitatea de substanță sau la masă se obțin mărimi intensive (v. Tab. 13).

Capacitate calorică molară la volum constant	$C_{V,m}(T) = \frac{C_V(T)}{n} = \frac{1}{n} \cdot \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T} \Big _{V=\text{constant}}$
Capacitate calorică specifică la volum constant	$C_{V,s}(T) = \frac{C_V(T)}{m} = \frac{1}{m} \cdot \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T} \Big _{V=\text{constant}}$
Capacitate calorică molară la presiune constantă	$C_{p,m}(T) = \frac{C_p(T)}{n} = \frac{1}{n} \cdot \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T} \Big _{p=\text{constant}}$
Capacitate calorică specifică la presiune constantă	$C_{p,s}(T) = \frac{C_p(T)}{m} = \frac{1}{m} \cdot \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T} \Big _{p=\text{constant}}$

Tab. 13. Capacități calorice intensive (la compoziție chimică constantă)

### Cinetica dizolvării

Revenind asupra experimentului calorimetric la presiune constantă (de exemplu la presiune atmosferică) este posibil să se obțină entalpia de dizolvare (de exemplu în apă) așa cum este ilustrat în Fig. 35 (în baza faptului că entalpia este o funcție de stare).

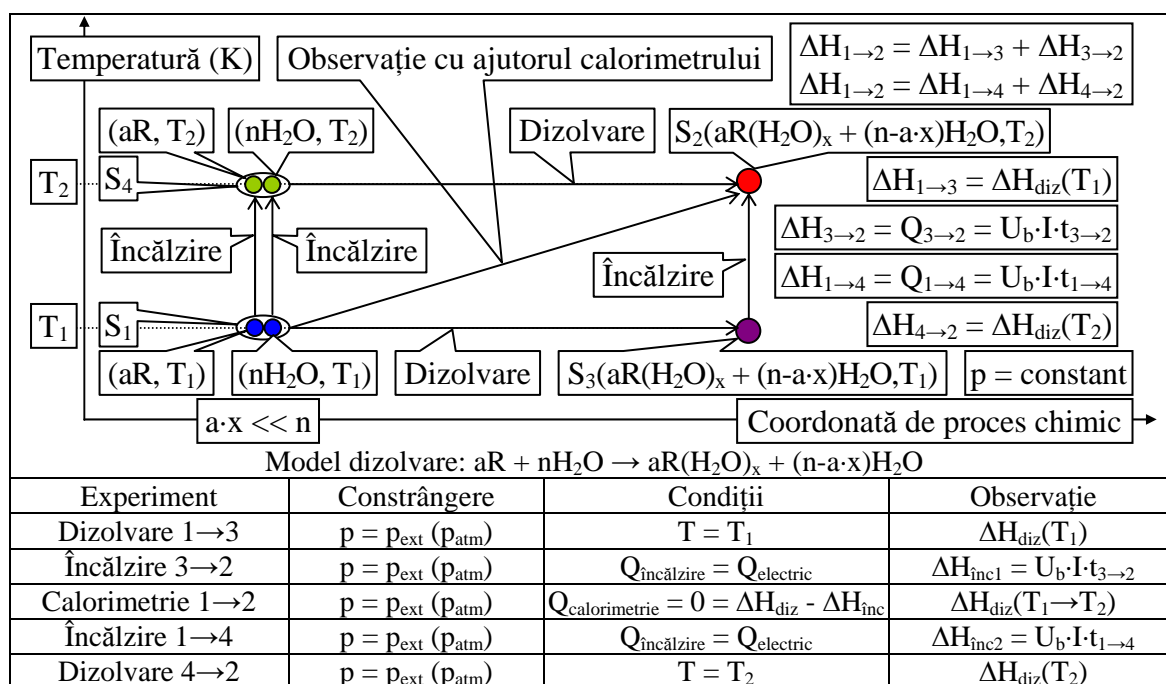


Fig. 36. Entalpia de dizolvare

Valoarea entalpiei care se obține din echivalarea căldurii eliberate la încălzire ( $\Delta H_{\text{diz}} = \Delta H_{\text{inc}}$ ) se poate evalua separând procesul calorimetric în formarea soluției (dizolvare, la temperatura  $T_1$ ) urmată de încălzire (de la  $T_1$  la  $T_2$ ) și în acest caz căldura eliberată la încălzirea soluției ( $\Delta H_{\text{inc1}} = U_b \cdot I \cdot t_{3 \rightarrow 2}$ ) reprezintă entalpia de dizolvare la temperatură constantă ( $\Delta H_{\text{diz}}(T_1)$ ).

Așezându-se, entalpiei care se obține din echivalarea căldurii eliberate la încălzire ( $\Delta H_{diz} = \Delta H_{inc}$ ) se poate evalua separând procesul calorimetric în încălzirea (de la  $T_1$  la  $T_2$ ) apei ( $U_b \cdot I \cdot t_{1 \rightarrow 4, H_2O}$ ) și a solutului ( $U_b \cdot I \cdot t_{1 \rightarrow 4, R}$ ) însumate ( $t_{1 \rightarrow 4} = t_{1 \rightarrow 4, H_2O} + t_{1 \rightarrow 4, R}$ ) urmată de formarea soluției (dizolvare, la temperatura  $T_1$ ) și în acest caz căldura eliberată la încălzirea apei și a solutului ( $\Delta H_{inc2} = U_b \cdot I \cdot t_{1 \rightarrow 4}$ ) reprezintă entalpia de dizolvare la temperatură constantă ( $\Delta H_{diz}(T_2)$ ).

Valoarea obținută pentru  $\Delta H_{diz}(T_1)$  din căldura necesară încălzirii soluției de la temperatura  $T_1$  la temperatura  $T_2$  (v. Fig. 36) exclude din energia de dizolvare propriu zisă energia pierdută de moleculele de solvent care cu creșterea temperaturii trec din stare lichidă în stare de vapori. Această energie utilizată de moleculele de solvent pentru a trece sub formă de vapori se poate însă evalua într-un experiment distinct.

O serie de factori influențează procesul de dizolvare. Cei mai frecvent observați factori sunt: dimensiunea suprafeței de contact dintre substanța de dizolvat și solvent (cu cât suprafața e mai mare cu atât procesul este mai rapid), procesul de agitare mecanică (cu cât agitarea este mai puternică cu atât procesul este mai rapid), temperatura (solubilitatea în general crește cu creșterea temperaturii), cantitatea de substanță deja dizolvată (cu cât mai multă substanță este deja dizolvată cu atât procesul este mai lent). Magnitudinea efectului acestor factori depinde de substanțele implicate.

Pentru a putea realiza o reprezentare simplă a procesului de dizolvare, efectul unor factori va fi neglijat, iar pentru efectul altor factori, expresii de dependență simplă vor fi folosite.

Următoarele aproximații sunt în continuare folosite:

- ÷ efectul creșterii temperaturii asupra fenomenului de dizolvare se neglijează (așa cum aproximația  $\Delta H_{diz}(T_1 \rightarrow T_2) \approx \Delta H_{diz}(T_1)$  o face) aproximație validă în cantități mari de solvent (diluție la infinit) cu capacitate calorică mare (cum este apa);
- ÷ viteza de dizolvare este proporțională cu suprafața de contact; pentru particule de dizolvat sferice relația între volum ( $V = 4 \cdot \pi \cdot r^3 / 3$ ) și suprafață ( $S = 4 \cdot \pi \cdot r^2$ ) este  $S = \gamma \cdot V^{2/3}$  unde  $\gamma$  include constantele numerice și numărul de particule sferice; pentru particule de dizolvat cubice relația dintre volum ( $V = r^3$ ) și suprafață ( $S = 6r^2$ ) este din nou  $S = \gamma \cdot V^{2/3}$  unde  $\gamma$  are aceeași semnificație; oricare ar fi deci forma particulelor, relația între volumul acestora și suprafața acestora trebuie să fie o expresie de tipul  $S = \gamma \cdot V^{2/3}$  unde  $\gamma$  include constante numerice de formă și număr al particulelor;
- ÷ viteza de dizolvare este proporțională cu puterea a x-a a fracției molare a apei din calorimetru; apa este participant la reacția de dizolvare; cu cât mai multă apă este prezentă în sistem, cu atât mai ușor se poate lega fiecare din cele x molecule de apă de molecula de solut;
- ÷ viteza de sedimentare (fenomenul opus dizolvării) este proporțională cu cantitatea deja

În aproximațiile definite mai sus, este posibil să se obțină evoluția procesului de dizolvare, așa cum este ilustrat în Fig. 37, deoarece energia eliberată în sistem la dizolvare este proporțională cu cantitatea de substanță dizolvată.

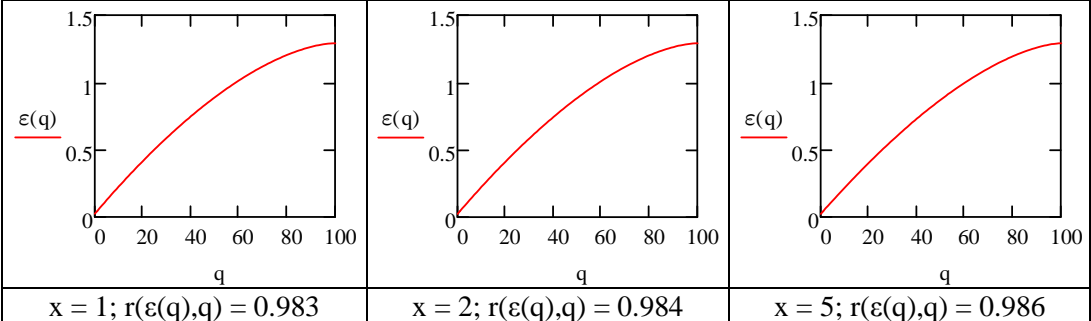
Echilibrul dizolvării	$R + xH_2O \leftrightarrow R(H_2O)_x$
Viteza procesului de dizolvare și de sedimentare	$v_1 = \alpha \cdot V_R^{2/3} \cdot (H_2O)^x$ , $v_2 = \beta \cdot (R(H_2O)_x)$
Număr de molecule în starea inițială	R: A   H <sub>2</sub> O: N   R(H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> : 0
Număr de molecule după k conversii	R: A-k   H <sub>2</sub> O: N-k·x   R(H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> : k
Viteza procesului de dizolvare după k conversii	$v_{1,k+1} = \alpha \cdot (A - k)^{2/3} \cdot \left( \frac{N - kx}{A + N - kx} \right)^x$
Viteza procesului de sedimentare după k conversii	$v_{2,k+1} = \beta \cdot \left( \frac{k}{A + N - kx} \right)$
Timpul necesar unei conversii	$\delta t$
Cantitatea dizolvată după q conversii (R <sub>q</sub> ) Energia eliberată după q conversii (E <sub>q</sub> ) Energia per moleculă din sistem după q conversii (ε <sub>q</sub> )	$R_q = \delta t \cdot \sum_{k=0}^q (v_{1,k+1} - v_{2,k+1})$ $E_q \sim \sum_{k=0}^q \left( \alpha \cdot (A - k)^{2/3} \cdot \left( \frac{N - kx}{A + N - kx} \right)^x - \beta \cdot \left( \frac{k}{A + N - kx} \right) \right)$ , $\epsilon_q \sim \frac{1}{A + N - qx} \cdot E_q$
Aplicație numerică	$\alpha = 10$ ; $\beta = 1$ ; $A = 100$ ; $N = 10000$
	
Energie eliberată în sistem (în unități arbitrare) în funcție de numărul de molecule dizolvate (q)	

Fig. 37. O reprezentare a evoluției procesului de dizolvare

Așa cum se observă în Fig. 37, energia eliberată în sistem către fiecare moleculă a sistemului (ε<sub>q</sub> este factorul ce variază în această energie) pe parcursul dizolvării (q este factorul ce induce variația în această energie) este aproximată foarte bine de o dependență liniară astfel încât în cadrul definit de aproximările efectuate nu este nici un motiv să se suspecteze o variație altfel decât liniară a temperaturii sistemului (care astfel înmagazinează termic această energie eliberată de procesul de dizolvare).

Folosind calorimetrul (v. Fig. 33 cf. v. Fig. 36), pentru o serie de substanțe de importanță practică (v. Tab. 14) s-au determinat experimental căldurile molare de dizolvare în apă, date care ulterior au fost extrapolate [44] pentru o diluție infinită în condiții standard de experiment (la 25 °C), pentru a construi astfel o scară relativă de comparare a acestora.

Revenind la cele două energii obținute pentru entalpia de dizolvare (v. Fig. 36) și anume  $\Delta H_{diz}(T_1) = q_{3 \rightarrow 2} = U_b \cdot I_{t_{3 \rightarrow 2}}$  și respectiv  $\Delta H_{diz}(T_2) = Q_{1 \rightarrow 4} = U_b \cdot I_{t_{1 \rightarrow 4}}$  dacă se ține cont de

linearitatea ilustrată în Fig. 37 o aproximație mai bună decât oricare din cele 2 determinate din experimente ( $\Delta H_{\text{diz}}(T_1)$  și  $\Delta H_{\text{diz}}(T_2)$ ) pentru entalpia procesului de dizolvare o reprezintă valoarea medie atât în valorile temperaturilor cât și în valorile entalpiilor:

$$\Delta H_{\text{diz}}\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{diz}}(T_1) + \Delta H_{\text{diz}}(T_2)}{2} = \frac{q_{1 \rightarrow 4} + q_{3 \rightarrow 2}}{2} = U_b \cdot I \cdot \frac{t_{1 \rightarrow 4} + t_{3 \rightarrow 2}}{2}$$

Substanță	Stare	$\Delta H_{\text{diz}}$	Substanță	Stare	$\Delta H_{\text{diz}}$	Substanță	Stare	$\Delta H_{\text{diz}}$
HF	gaz	-61.5	LiBr·2H <sub>2</sub> O	cristal	-9.41	KCl	cristal	17.22
HCl	gaz	-74.84	LiBrO <sub>3</sub>	cristal	1.42	KClO <sub>3</sub>	cristal	41.38
HClO <sub>4</sub>	lichid	-88.76	LiI	cristal	-63.3	KClO <sub>4</sub>	cristal	51.04
HClO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	cristal	-32.95	LiI·H <sub>2</sub> O	cristal	-29.66	KBr	cristal	19.87
HBr	gaz	-85.14	LiI·2H <sub>2</sub> O	cristal	-14.77	KBrO <sub>3</sub>	cristal	41.13
HI	gaz	-81.67	LiI·3H <sub>2</sub> O	cristal	0.59	KI	cristal	20.33
HIO <sub>3</sub>	cristal	8.79	LiNO <sub>2</sub>	cristal	-11	KIO <sub>3</sub>	cristal	27.74
HNO <sub>3</sub>	lichid	-33.28	LiNO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	cristal	7.03	KNO <sub>2</sub>	cristal	13.35
HCOOH	lichid	-0.86	LiNO <sub>3</sub>	cristal	-2.51	KNO <sub>3</sub>	cristal	34.89
CH <sub>3</sub> COOH	lichid	-1.51	NaOH	cristal	-44.51	CH <sub>3</sub> COOK	cristal	-15.33
NH <sub>3</sub>	gaz	-30.5	NaOH·H <sub>2</sub> O	cristal	-21.41	KCN	cristal	11.72
NH <sub>4</sub> Cl	cristal	14.78	NaF	cristal	0.91	KCNO	cristal	20.25
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	cristal	33.47	NaCl	cristal	3.88	KCNS	cristal	24.23
NH <sub>4</sub> Br	cristal	16.78	NaClO <sub>2</sub>	cristal	0.33	KMnO <sub>4</sub>	cristal	43.56
NH <sub>4</sub> I	cristal	13.72	NaClO <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	cristal	28.58	RbOH	cristal	-62.34
NH <sub>4</sub> IO <sub>3</sub>	cristal	31.8	NaClO <sub>3</sub>	cristal	21.72	RbOH·H <sub>2</sub> O	cristal	-17.99
NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	cristal	19.25	NaClO <sub>4</sub>	cristal	13.88	RbOH·2H <sub>2</sub> O	cristal	0.88
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	cristal	25.69	NaClO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	cristal	22.51	RbF	cristal	-26.11
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	cristal	-2.38	NaBr	cristal	-0.6	RbF·H <sub>2</sub> O	cristal	-0.42
NH <sub>4</sub> CN	cristal	17.57	NaBr·2H <sub>2</sub> O	cristal	18.64	RbF·1.5H <sub>2</sub> O	cristal	1.34
NH <sub>4</sub> CNS	cristal	22.59	NaBrO <sub>3</sub>	cristal	26.9	RbCl	cristal	17.28
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Cl	cristal	5.77	NaI	cristal	-7.53	RbClO <sub>3</sub>	cristal	47.74
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NHCl	cristal	1.46	NaI·2H <sub>2</sub> O	cristal	16.13	RbClO <sub>4</sub>	cristal	56.74
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl	cristal	4.08	NaIO <sub>3</sub>	cristal	20.29	RbBr	cristal	21.88
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Br	cristal	24.27	NaNO <sub>2</sub>	cristal	13.89	RbBrO <sub>3</sub>	cristal	48.95
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> I	cristal	42.07	NaNO <sub>3</sub>	cristal	20.5	RbI	cristal	25.1
AgClO <sub>4</sub>	cristal	7.36	CH <sub>3</sub> COONa	cristal	-17.32	RbNO <sub>3</sub>	cristal	36.48
AgNO <sub>2</sub>	cristal	36.94	CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O	cristal	19.66	CsOH	cristal	-71.55
AgNO <sub>3</sub>	cristal	22.59	NaCN	cristal	1.21	CsOH·H <sub>2</sub> O	cristal	-20.5
LiOH	cristal	-23.56	NaCN·0.5H <sub>2</sub> O	cristal	3.31	CsF	cristal	-36.86
LiOH·H <sub>2</sub> O	cristal	-6.69	NaCN·2H <sub>2</sub> O	cristal	18.58	CsF·H <sub>2</sub> O	cristal	-10.46
LiF	cristal	4.73	NaCNO	cristal	19.2	CsF·1.5H <sub>2</sub> O	cristal	-5.44
LiCl	cristal	-37.03	NaCNS	cristal	6.83	CsCl	cristal	17.78
LiCl·H <sub>2</sub> O	cristal	-19.08	KOH	cristal	-57.61	CsClO <sub>4</sub>	cristal	55.44
LiClO <sub>4</sub>	cristal	-26.55	KOH·H <sub>2</sub> O	cristal	-14.64	CsBr	cristal	25.98
LiClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	cristal	32.61	KOH·1.5H <sub>2</sub> O	cristal	-10.46	CsBrO <sub>3</sub>	cristal	50.46
LiBr	cristal	-48.83	KF	cristal	-17.73	CsI	cristal	33.35
LiBr·H <sub>2</sub> O	cristal	-23.26	KF·2H <sub>2</sub> O	cristal	6.97	CsNO <sub>3</sub>	cristal	40

$\Delta H_{\text{diz}}$  este exprimat în kJ/mol pentru dizolvarea în apă la temperatura standard de 25°C (298.15K)

Tab. 14. Călduri de dizolvare (la diluție infinită) pentru o serie de substanțe

Este însă util și în același timp convenabil să avem ecuații care să exprime valorile capacităților calorice pe intervale de temperatură. Pentru variații nu foarte mari de temperatură, dependența capacității calorice la presiune constantă de temperatură se poate aproxima așa cum

este redat în Tab. 15.

Model	$C_p(T) = cf(T^0) + cf(T^1) \cdot T + cf(T^2) \cdot T^2$				
Substanța	$cf(T^0)$	$cf(T^1)$	$cf(T^2)$	T(K)	$r_{adi}^2$
Apă	2.64	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^4$	273-373	0.943
Aluminiu	23.6	$7.8 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^5$	200-600	0.9997
Oxid de aluminiu	80.04	$6.4 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^6$	200-600	0.996
Antracen	-36.3	$8.0 \cdot 10^{-1}$	$5.8 \cdot 10^5$	200-400	0.9999
Acid benzoic	-20.2	$5.3 \cdot 10^{-1}$	$6.4 \cdot 10^5$	200-350	0.9999
Beriliu	17.5	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$-4.0 \cdot 10^5$	200-600	0.996
Bifenil	-42.5	$7.7 \cdot 10^{-1}$	$7.8 \cdot 10^5$	200-300	-
Bor	7.00	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$-2.5 \cdot 10^5$	200-600	0.994
Calciu	20.5	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^4$	200-600	0.982
Carbonat de calciu	78.0	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$-9.7 \cdot 10^5$	200-600	0.991
Oxid de calciu	45.2	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$-5.7 \cdot 10^5$	200-600	0.994
Clorură de cesiu	46.0	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$-1.1 \cdot 10^4$	200-600	0.9999
Crom	23.0	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$-1.9 \cdot 10^5$	200-600	0.998
Cobalt	21.7	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$-8.3 \cdot 10^4$	200-600	0.997
Cupru	24.5	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$-1.0 \cdot 10^5$	200-600	0.9996
Oxid de cupru	52.4	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$-7.1 \cdot 10^5$	200-500	0.987
Sulfat de cupru	81.5	$9.7 \cdot 10^{-2}$	$-9.8 \cdot 10^5$	200-600	0.998
Germaniu	24.1	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$-1.55 \cdot 10^5$	300-600	0.9999
Aur	21.4	$8.1 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^5$	300-600	0.996
Grafit	2.18	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$-9.3 \cdot 10^4$	200-600	0.998
Hexaclorbenzen	110	$3.3 \cdot 10^{-1}$	$-5.1 \cdot 10^5$	200-300	-
Iod	26.1	$8.4 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^5$	200-350	0.909
Fier	20.0	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$-9.4 \cdot 10^4$	200-600	0.998
Plumb	24.5	$8.2 \cdot 10^{-3}$	$-1.2 \cdot 10^4$	200-600	0.9999
Litiu	20.0	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$-9.4 \cdot 10^4$	200-500	0.992
Clorură de litiu	44.5	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$-2.0 \cdot 10^5$	200-600	0.9999
Magneziu	23.4	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$-9.4 \cdot 10^4$	200-600	0.9997
Oxid de magneziu	46.9	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$-1.0 \cdot 10^6$	300-600	0.9999
Mangan	23.4	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$-1.3 \cdot 10^5$	200-600	0.9999
Naftalenă	-87.9	$8.0 \cdot 10^{-1}$	$1.3 \cdot 10^6$	200-350	0.9999
Potasiu	14.4	$4.6 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^5$	200-300	-
Clorură de potasiu	48.3	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$-1.0 \cdot 10^5$	200-600	0.999
Siliciu	21.5	$5.9 \cdot 10^{-3}$	$-2.8 \cdot 10^5$	200-600	0.998
Bioxid de siliciu	36.4	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$-5.7 \cdot 10^5$	200-600	0.997
Argint	22.7	$6.9 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^4$	300-600	0.9999
Sodiu	35.0	$-3.5 \cdot 10^{-3}$	$-4.7 \cdot 10^5$	200-350	0.954
Clorură de sodiu	46.8	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$-1.2 \cdot 10^5$	200-600	0.999
Tantal	24.9	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$-5.8 \cdot 10^4$	200-600	0.997
Titan	25.3	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$-1.7 \cdot 10^5$	200-600	0.999
Wolfram	24.9	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$-1.1 \cdot 10^5$	200-600	0.996
Vanadiu	26.2	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$-2.0 \cdot 10^5$	200-600	0.999
Zinc	22.7	$9.8 \cdot 10^{-3}$	$-1.9 \cdot 10^4$	200-600	0.990
Zirconiu	24.2	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$-5.4 \cdot 10^4$	200-600	0.997

Tab. 15. Coeficienți de temperatură ai capacității calorice molare la presiune constantă

### Ecuții de stare și transformări infinitezimale ale parametrilor de stare

Observațiile experimentale cu privire la capacitatea calorică molară la presiune constantă permit efectuarea unei inferențe cu privire la numărul de parametri de stare necesari pentru a caracteriza o stare.

Pentru  $p = \text{constant}$  și  $n = \text{constant}$ , s-a obținut că (v. Tab. 13):  $\partial H/\partial T = C_{p,m}(T)$ .  
Deoarece  $H$  este o funcție de stare, diferențiala sa este totală și:

$$H(T) = H(T_0) + n \cdot \int_{T_0}^T C_{p,m}(\tau) d\tau = H(T_0) + n \cdot \int_{T_0}^T C_{p,m}(\tau) \Big|_{T_0}^T, \text{ pentru } p = \text{constant și } n = \text{constant}$$

Expresia funcției  $C_{p,m}(T)$  este dată de compoziția chimică (expresia e diferită pentru fiecare substanță simplă supusă observației, v. Tab. 14). Pentru  $T_0 = \text{constant}$  și  $H(T_0) = \text{constant}$  și astfel valoarea  $H(T)$  depinde de **3 variabile**:

- ÷ compoziția chimică și temperatură (prin intermediul  $\int C_{p,m}(\tau)|_{\tau=T}$ );
- ÷ compoziția chimică și cantitatea de substanță (prin intermediul lui  $n$ );

Pentru  $V = \text{constant}$  și  $n = \text{constant}$ , s-a obținut că (v. Tab. 13):  $\partial E/\partial T = C_{v,m}(T)$ .  
Deoarece  $E$  este o funcție de stare, diferențiala sa este totală și:

$$E(T) = E(T_0) + n \cdot \int_{T_0}^T C_{v,m}(\tau) d\tau = E(T_0) + n \cdot \int_{T_0}^T C_{v,m}(\tau) \Big|_{T_0}^T, \text{ pentru } p = \text{constant și } n = \text{constant}$$

Din nou expresia funcției  $C_{v,m}(T)$  este dată de compoziția chimică (expresia e diferită pentru fiecare substanță simplă supusă observației). Pentru  $T_0 = \text{constant}$  și  $E(T_0) = \text{constant}$  și astfel expresia  $E(T)$  depinde de **3 variabile**:

- ÷ compoziția chimică și temperatură (prin intermediul  $\int C_{v,m}(\tau)|_{\tau=T}$ );
- ÷ compoziția chimică și cantitatea de substanță (prin intermediul lui  $n$ );

Considerând modelul gazului ideal nu se realizează nici o reducere a numărului de variabile în sistem. Și în acest caz, legea generală a gazului ideal ( $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ) arată că există exact **3 variabile** (de exemplu cantitatea de substanță este determinată de presiune, volum și temperatură).

Considerând expresia energiei cinetice interne a unui sistem molecular (v. Tab. 8), aceasta depinde de exact 3 variabile:  $E_C = J \cdot p \cdot V/2$  ( $J$  - numărul de componente ale energiei,  $p$  - presiunea,  $V$  - volumul). Folosind scara de temperatură și modelul gazului ideal ( $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ), aceeași energie cinetică internă ( $E_C = J \cdot p \cdot V/2 = J \cdot N \cdot k_B \cdot T/2$ ) depinde de din nou exact 3 variabile ( $J$  - numărul de componente ale energiei,  $N$  - numărul de molecule din sistem,  $T$  - temperatura).

S-a pus astfel în evidență într-o serie de cazuri particulare că o stare este caracterizată de exact 3 parametri de stare independenți. Nu există nici un motiv astfel să presupunem că ar exista, în limitele de toleranță ale observației experimentale mai mult de 3 parametri de stare independenți.

Intre acești parametri de stare independenți cel puțin unul trebuie să fie parametru extensiv pentru a caracteriza starea sistemului format din  $N$  particule. Cel puțin un parametru trebuie să conțină factorul chimic, astfel încât fie acesta  $J$  (v. Fig. 22). Deoarece atât presiunea

cât și temperatura sunt cel puțin pentru modelul gazului ideal (v. 'Distribuția Maxwell după viteze') măsurile ale agitației moleculare și mărimi intensive se alege dintre acestea două temperatura care dă măsura și a echilibrului termic.

Se pot astfel exprima atât energia internă (E) cât și entalpia (H) ca funcții (necunoscute în cazul general) de acești parametri de stare (J - numărul de componente ale energiei; N - numărul de particule; T - temperatura):

$$E = E(J, N, T), \quad H = H(J, N, T)$$

Atât E cât și H sunt funcții de stare, deci cu diferențiale totale exacte. Se poate deci scrie:

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial J} \right|_{\substack{N=ct \\ T=ct}} dJ + \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{\substack{J=ct \\ T=ct}} dN + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{\substack{J=ct \\ N=ct}} dT, \quad dH = \left. \frac{\partial H}{\partial J} \right|_{\substack{N=ct \\ T=ct}} dJ + \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{\substack{J=ct \\ T=ct}} dN + \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{\substack{J=ct \\ N=ct}} dT$$

În fapt, relațiile de mai sus definesc o serie de gradienti ai parametrilor de stare în raport cu alți parametri de stare.

Dacă urmărim procese în sisteme deschise, atunci numărul de particule (N) este o variabilă esențială în descrierea stării sistemului. Dacă urmărim procese care produc schimbări în structura chimică, atunci numărul de componente ale energiei (J) este o variabilă esențială în descrierea stării sistemului.

### Procese în sisteme închise și/sau fără schimbări în structura chimică

O observabilă care înlocuiește numărul de particule (N) și numărul de componente ale energiei (J), acoperind astfel ambele cazuri (sisteme închise și respectiv sisteme fără schimbări în structura chimică), fiind în același timp o măsurabilă simplă la nivel microscopic este volumul (V) sistemului supus observației.

Exprimând energia internă (E) și entalpia (H) ca funcții de doar 2 variabile independente:  $E = E(V, T)$  și  $H = H(V, T)$  și diferențialele totale ale acestora devin:

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{T=ct} dV + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V=ct} dT, \quad dH = \left. \frac{\partial H}{\partial V} \right|_{T=ct} dV + \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{V=ct} dT$$

În mod similar, considerând variabilele independente presiunea și temperatura:

$$dU = \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_{T=ct} dp + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{p=ct} dT, \quad dH = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{T=ct} dp + \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p=ct} dT$$

În ipoteza că se urmăresc procese în sisteme închise și/sau fără schimbări în structura chimică în baza faptului că toți parametri de stare sunt diferențiale exacte ( $\partial^2 f(x,y)/(\partial x \partial y)$ ) se pot deriva o serie de relații care leagă gradientii acestora.

În ipoteza că x, y, z sunt funcții de stare (au diferențiale totale) și se pot scrie expresiile oricăreia dintre ele în funcție de alte două (de exemplu relația între x, y și z se poate exprima prin intermediul oricăreia din următoarele funcții explicite: z(x,y), x(y,z), y(z,x) fiecare funcție având

expresie diferită). Aceste relații și demonstrațiile acestora sunt redate în Tab. 16.

$\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right _{y=ct} = - \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right _{x=ct} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right _{z=ct} ; \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right _{x=ct} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right _{x=ct} = 1$
$dz = \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right _{y=ct} \cdot dx + \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right _{x=ct} \cdot dy = \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right _{y=ct} \cdot dx + \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right _{x=ct} \cdot \left( \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right _{z=ct} \cdot dx + \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right _{x=ct} \cdot dz \right)$ $0 = \left( \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right _{y=ct} + \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right _{x=ct} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right _{z=ct} \right) \cdot dx + \left( \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right _{x=ct} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right _{x=ct} - 1 \right) \cdot dz$
$\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right _{y=ct} \cdot \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right _{z=ct} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right _{x=ct} = -1$
$\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right _{y=ct} \cdot \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right _{z=ct} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right _{x=ct} = - \left( \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right _{x=ct} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right _{x=ct} \right) \cdot \left( \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right _{z=ct} \cdot \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right _{z=ct} \right)$

Tab. 16. Relații între gradientii a trei funcții explicite de stare în două variabile

O aplicație imediată a relațiilor din Tab. 16 este exprimarea relațiilor între toți gradientii funcțiilor care implică presiunea, volumul și temperatura în funcție de doar doi dintre aceștia, care sunt de importanță practică, fiind proiectate experimente pentru măsurarea lor (v. Tab. 17).

Gradient	Expresie de definire
Compresibilitatea izotermă	$\beta_T = \beta_{V,T}(p) = \beta_{V,T}(p, T) = - \frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right _{T=ct}$
Dilatarea izobară	$\alpha_V = \alpha_{V,p}(T) = \alpha_{V,p}(T, p) = \frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right _{p=ct}$

Tab. 17. Gradientii de utilitate practică implicând doar presiunea (p), volumul (V) și temperatura (T)

În relațiile din Tab. 16, variabilele {x, y, z} pot lua distinct oricare dintre valorile {p, V, T}. Pentru simplificare, acestea vor fi scrise prescurtat și generate pentru fiecare valoare a lui f, x și y așa cum este ilustrat în Tab. 18, fiind apoi folosite pentru a obține expresiile gradientilor.

Variable	$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right _{y=ct} = - \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right _{x=ct} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right _{f=ct}$	$\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right _{x=ct} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial f} \right _{x=ct} = 1$	Gradientii	Ordine
z	$f_{xy} = - f_{yx} \cdot y_{xf}$	$f_{yx} \cdot y_{fx} = 1$		
p	$p_{TV} = - p_{VT} \cdot V_{Tp}$	$p_{VT} \cdot V_{pT} = 1$	$V_{pT} = -\beta_T \cdot V$	1
p	$p_{VT} = - p_{TV} \cdot T_{Vp}$	$p_{TV} \cdot T_{pV} = 1$	$p_{TV} = \alpha_V / \beta_T$	5
T	$T_{pV} = - T_{Vp} \cdot V_{pT}$	$T_{Vp} \cdot V_{Tp} = 1$	$V_{Tp} = \alpha_V \cdot V$	2
T	$T_{Vp} = - T_{pV} \cdot p_{VT}$	$T_{pV} \cdot p_{TV} = 1$	$T_{pV} = \beta_T / \alpha_V$	6
V	$V_{pT} = - V_{Tp} \cdot T_{pV}$	$V_{Tp} \cdot T_{pV} = 1$	$T_{Vp} = (\alpha_V \cdot V)^{-1}$	3
V	$V_{Tp} = - V_{pT} \cdot p_{VT}$	$V_{pT} \cdot p_{TV} = 1$	$p_{VT} = -(\beta_T \cdot V)^{-1}$	4

Tab. 18. Obținerea gradientilor presiunii (p), volumului (V) și temperaturii (T)

Un caz mai general este implicând 4 funcții de stare (f, x, y și z). În ipoteza că f, x, y, z sunt funcții de stare (au diferențiale totale) și se pot scrie expresiile oricăreia dintre ele în funcție de alte două (de exemplu funcția f se poate exprima în 3 forme: f(x,y), f(x,z) și f(y,z) fiecare însă dintre aceste forme având o expresie distinctă) următoarele două relații au loc (v. Tab. 19).

$$\frac{\partial f}{\partial x}\bigg|_{y=ct} + \frac{\partial f}{\partial y}\bigg|_{x=ct} \cdot \frac{\partial y}{\partial x}\bigg|_{z=ct} = \frac{\partial f}{\partial x}\bigg|_{z=ct}; \quad \frac{\partial f}{\partial y}\bigg|_{x=ct} \cdot \frac{\partial y}{\partial z}\bigg|_{x=ct} = \frac{\partial f}{\partial z}\bigg|_{x=ct}$$

$$df \stackrel{df=df(x,y)}{=} \frac{\partial f}{\partial x}\bigg|_{y=ct} \cdot dx + \frac{\partial f}{\partial y}\bigg|_{x=ct} \cdot dy \stackrel{dy=dy(x,z)}{=} \frac{\partial f}{\partial x}\bigg|_{y=ct} \cdot dx + \frac{\partial f}{\partial y}\bigg|_{x=ct} \cdot \left( \frac{\partial y}{\partial x}\bigg|_{z=ct} \cdot dx + \frac{\partial y}{\partial z}\bigg|_{x=ct} \cdot dz \right),$$

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x}\bigg|_{y=ct} + \frac{\partial f}{\partial y}\bigg|_{x=ct} \cdot \frac{\partial y}{\partial x}\bigg|_{z=ct} \right) \cdot dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y}\bigg|_{x=ct} \cdot \frac{\partial y}{\partial z}\bigg|_{x=ct} \right) \cdot dz \stackrel{df=df(x,z)}{=} \frac{\partial f}{\partial x}\bigg|_{z=ct} \cdot dx + \frac{\partial f}{\partial z}\bigg|_{x=ct} \cdot dz$$

Tab. 19. Relații între gradientii unei funcții de stare de trei variabile când doar două sunt independente

În următorul tabel (v. Tab. 20) sunt definiți alți doi (v. primii doi în Tab. 17) gradienti de importanță practică, valorile acestora putând fi obținute pe cale experimentală.

Gradient	Expresie de calcul
Căldura specifică la presiune constantă	$C_p = C_{H,p}(T) = C_{H,p}(T, p) = \frac{\partial H}{\partial T}\bigg _{p=ct}$
Coeficientul izoterm Joule-Thomson	$\mu_T = \mu_{H,T}(p) = C_{H,T}(p, T) = \frac{\partial H}{\partial p}\bigg _{T=ct}$

Tab. 20. Gradienti utilizați în exprimarea funcțiilor de stare

Cu ajutorul celor doi gradienti din Tab. 20 se poate exprima diferențiala totală a entalpiei (H) dacă se derivează relațiile din Tab. 19 pe aceeași cale indicată de Tab. 18 (v. Tab. 21).

Variable	$\frac{\partial f}{\partial x}\bigg _{z=ct} = \frac{\partial f}{\partial x}\bigg _{y=ct} + \frac{\partial f}{\partial y}\bigg _{x=ct} \cdot \frac{\partial y}{\partial x}\bigg _{z=ct}$	$\frac{\partial f}{\partial z}\bigg _{x=ct} = \frac{\partial f}{\partial y}\bigg _{x=ct} \cdot \frac{\partial y}{\partial z}\bigg _{x=ct}$	Ordine
z   x   y	$f_{xz} = f_{xy} + f_{yx} \cdot y_{xz}$	$f_{zx} = f_{yx} \cdot y_{zx}$	$f = H$
p   T   V	$f_{pV} = f_{pT} + f_{Tp} \cdot T_{pV}$	$f_{Vp} = f_{Tp} \cdot T_{Vp}$	3
p   V   T	$f_{pT} = f_{pV} + f_{Vp} \cdot V_{pT}$	$f_{Tp} = f_{Vp} \cdot V_{Tp}$	1 (fTp)
T   p   V	$f_{TV} = f_{Tp} + f_{pT} \cdot p_{TV}$	$f_{VT} = f_{pT} \cdot p_{VT}$	4
T   V   p	$f_{Tp} = f_{TV} + f_{VT} \cdot V_{Tp}$	$f_{pT} = f_{VT} \cdot V_{pT}$	2 (fTp)
V   p   T	$f_{VT} = f_{Vp} + f_{pV} \cdot p_{VT}$	$f_{TV} = f_{pV} \cdot p_{TV}$	6
V   T   p	$f_{Vp} = f_{VT} + f_{Tp} \cdot T_{Vp}$	$f_{pV} = f_{TV} \cdot T_{pV}$	5

Tab. 21. Gradientii după presiune (p), volum (V) și temperatură (T) ai unei funcții necunoscute (f)

Cuplând acum rezultatul obținut (Tab. 21) cu relațiile din Tab. 18, expresiile variației entalpiei în raport cu presiunea (p), volumul (V), și temperatura (T) se sintetizează în forma dată de Tab. 22.

Variable	Entalpia	Variația de entalpie	Formulele de calcul (v. Tab. 20)
p   T	$H = H(p, T)$	$dH = \mu_T \cdot dp + C_p \cdot dT$	$df = f_{pT} \cdot dp + f_{Tp} \cdot dT$
p   V	$H = H(p, V)$	$dH = (\mu_T + C_p \cdot \beta_T / \alpha_V) \cdot dp + C_p \cdot (\alpha_V \cdot V)^{-1} \cdot dV$	$df = f_{pV} \cdot dp + f_{Vp} \cdot dV$
T   V	$H = H(T, V)$	$dH = (C_p + \mu_T \cdot \alpha_V / \beta_T) \cdot dT - \mu_T \cdot (\beta_T \cdot V)^{-1} \cdot dV$	$df = f_{TV} \cdot dT + f_{VT} \cdot dV$

Tab. 22. Diferențiale ale entalpiei (H) în raport cu volumul (V), presiunea (p) și temperatura (T)

### Determinarea coeficientului Joule-Thomson

Un experiment relativ simplu permite măsurarea coeficientului izoterm Joule-Thomson ( $\mu_T$ ) nu însă pe baza relației de definiție ( $\mu_T = (\partial H / \partial p)_{T=\text{constant}}$ ) ci pe baza relației care leagă  $\mu_T$  de  $C_p$  și variația temperaturii cu presiunea la entalpie constantă (v. Fig. 38).

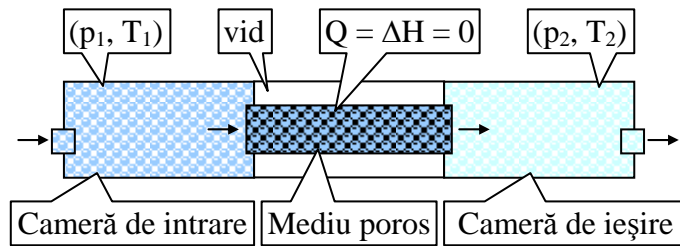


Fig. 38. Coloana cromatografică: măsurarea  $\mu_H = (\partial T / \partial p)_{H=\text{constant}}$

Astfel, experimentul ilustrat în Fig. 38 folosește o coloană cromatografică care conține un mediu poros și astfel îngreunează deplasarea moleculelor de gaz sau lichid (acestea efectuând un lucru mecanic la traversarea coloanei). Coloana este izolată termic (cu ajutorul vidului) și este în contact cu două camere în care se află fluidul de intrare și respectiv de ieșire. Câte un manometru și un termometru măsoară permanent temperaturile ( $T_1$  și  $T_2$ ) și presiunile ( $p_1$  și  $p_2$ ) la intrare și la ieșire din coloană. Procesul se desfășoară la entalpie constantă, astfel încât înregistrând diferențele între presiune și temperatură se poate obține gradientul acestora (care este coeficientul Joule-Thomson la entalpie constantă  $\mu_H$ ):

$$\mu_H = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{H=ct} = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left. \frac{\Delta T}{\Delta p} \right|_{H=ct}$$

Coeficientul Joule-Thomson la temperatură constantă se obține din evaluarea gradientilor ce intervin între entalpie ( $H$ ), presiune ( $p$ ) și temperatură ( $T$ ), folosind relațiile:

$$\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{y=ct} = - \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_{x=ct} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{z=ct} \rightarrow \mu_H = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{H=ct} = - \left. \frac{\partial T}{\partial H} \right|_{p=ct} \cdot \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{T=ct} = -\mu_T \cdot \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{p=ct}$$

$$\left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_{x=ct} \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_{x=ct} = 1 \rightarrow \frac{\mu_H}{\mu_T} = - \left. \frac{\partial T}{\partial H} \right|_{p=ct} = - \left( \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p=ct} \right)^{-1} = - \frac{1}{C_p} \rightarrow \mu_T = -\mu_H C_p$$

### Umplerea rapidă cu aer a unui container și generalizarea principiului I

O problemă tipică de variație de entalpie la presiune constantă o reprezintă umplerea rapidă cu aer a unui container. Datorită duratei foarte scurte de umplere, transferul de căldură între gaz (sistem) și container (mediu) este neglijabilă ( $Q = 0$ ). Deoarece sistemul nu este însă închis (pe parcursul umplerii moleculele care intră în container sunt în contact cu restul moleculelor din afara containerului) nu se poate însă aplica relația care leagă mărimile termodinamice pentru sisteme închise ( $Q = \Delta E - w - \epsilon_{\text{extra}}$ ), dar se poate aplica formula de definiție a entalpiei ( $H = E + p \cdot V$ ). Umplerea containerului cu aer poate fi reprezentată schematic ca în Fig. 39.

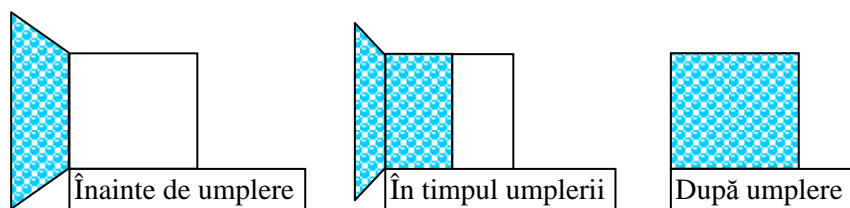


Fig. 39. Umplerea rapidă cu aer a unui container

Considerând un sistem amplu, conținând o mare cantitate de aer (cum ar fi o bună parte din atmosfera terestră) entalpia inițială a sistemului este  $H_0 = E_0 + p \cdot V_0$ , iar entalpia finală a sistemului este  $H_1 = E_1 + p \cdot (V_0 + V)$ . Diferența simplă arată că variația de entalpie în sistem este  $\Delta H = \Delta E + p \cdot V$ . Oricât de mare este containerul (de volum  $V$ ) este mult mai mic decât sistemul care cuprinde o bună parte din atmosferă (de volum  $V_0$ ) și astfel dilatarea este foarte bine aproximată ca fiind la presiune constantă ( $p = p_{\text{atm}}$ , presiunea atmosferică). Variația de entalpie a sistemului este deci la presiune constantă ( $\Delta H \approx n \cdot C_p \cdot (T_1 - T_0)$ ) și relația energetică de variație a entalpiei devine:  $n \cdot C_p \cdot (T_1 - T_0) = \Delta E + p_{\text{atm}} \cdot V$  (unde  $n$  numărul de moli implicați).

Pentru a evalua acum variația de energie internă trebuie să apreciem care molecule intră în container. Este o ironie a sorții, dar nu orice moleculă de aer intră în container în perioada de timp în care containerul se umple. La începutul umplerii, peretele ce separă containerul de atmosferă este înlăturat, iar la sfârșitul umplerii peretele ce separă containerul de atmosferă este pus la loc (Fig. 39). În perioada de timp cât peretele este înlăturat, din atmosferă vor pătrunde în container cu precădere moleculele care se mișcă mai repede. Aceasta este și explicația pentru care la sfârșitul umplerii vom avea în container o temperatură mai mare, deci molecule mai rapide. Întrebarea magică care se pune este: moleculele capturate în container după umplere, au o energie cinetică mai mare decât înainte de a se afla în container? Desigur că nu. Ele nu au făcut decât să profite de spațiul suplimentar pus la dispoziție. În aproximația gazului ideal deci, variația de energie cinetică internă e nulă ( $\Delta E_C = 0$ ). Se mai pune o întrebare, și anume variația de entalpie la cine se referă? Dacă variația nulă de energie cinetică se referă la moleculele aflate în container după umplere, atunci și variația de entalpie trebuie să se refere tot la acestea (ele se află la presiunea  $p_{\text{atm}}$  fiind mereu în contact cu atmosfera pe parcursul umplerii) și tot ele sunt cele care produc variația de volum astfel încât relația referă moleculele aflate în container la sfârșitul umplerii:

$$n \cdot C_p \cdot (T_1 - T_0) = \Delta E + p_{\text{atm}} \cdot V; \Delta E \approx \Delta E_C = 0 \text{ (pentru moleculele de aer în container după umplere)}$$

Tot în ipoteza gazului ideal și tot pentru moleculele din container după umplere:

$$p_{\text{atm}} \cdot V = n \cdot R \cdot T_1$$

Combinarea simplă a celor două expresii ne permite obținerea relației între temperatura atmosferei și temperatura moleculelor din container după umplere:

$$n \cdot C_p \cdot (T_1 - T_0) = n \cdot R \cdot T_1 \rightarrow n \cdot (C_p - R) \cdot T_1 = n \cdot C_p \cdot T_0 \rightarrow T_1 = \frac{C_p}{C_p - R} \cdot T_0$$

Se mai poate pune o întrebare, și anume după închiderea containerului aerul din exteriorul containerului mai are aceeași temperatură sau nu? Răspunsul e desigur nu. Au fost 'extrase' din acesta moleculele mai rapide. Același principiu de conservare se poate aplica și pentru moleculele de aer rămase în atmosferă. Pentru acestea însă închiderea containerului a

reprezentat micșorarea volumului total cu aceeași cantitate ( $V$ ). Dacă  $n_{\text{atm}}$  este numărul de moli din atmosferă înainte de umplerea containerului, și  $T_2$  temperatura atmosferei după umplere, atunci:  $(n_{\text{atm}}-n) \cdot C_p \cdot (T_2-T_0) = -p_{\text{atm}} \cdot V = -n \cdot R \cdot T_1 = -n \cdot R \cdot T_0 \cdot C_p / (C_p - R)$  și variația de temperatură în atmosferă este (și pentru  $n_{\text{atm}} \gg n$  evident  $T_2 \approx T_0$ ):

$$T_2 = T_0 - \frac{n}{n_{\text{atm}} - n} \cdot \frac{RC_p}{C_p(C_p - R)} T_0 = T_0 \left( 1 - \frac{n}{n_{\text{atm}} - n} \cdot \frac{R}{C_p - R} \right)$$

### Variații ale energiei interne. Experimentul lui Joule. Relația dintre $C_p$ și $C_v$

Experimentul lui Joule vine să confirme cele susținute la umplerea rapidă cu aer a unui container. James Joule a considerat că se poate măsura  $\pi_T = (\partial E / \partial V)_{T=\text{ct}}$  prin observarea variației de temperatură a unui gaz lăsat să se dilate în vid și a construit un experiment în acest sens [<sup>45</sup>] (v. Fig. 40).

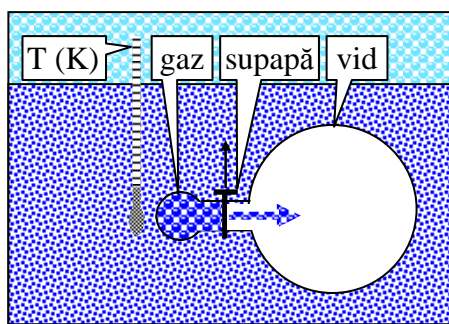


Fig. 40. Experimentul lui Joule: dilatarea în vid

Diferența între experimentul lui Joule și experimentul anterior cu umplerea unui container din atmosferă (v. Fig. 39) este că atât înainte cât și după umplere toate moleculele de gaz se află în interiorul calorimetrului, în timp ce la umplerea din atmosferă după umplere punerea peretelui la container stabilește o frontieră între moleculele capturate în container și cele rămase în atmosferă.

Implicația termodinamică a experimentului lui Joule este că se poate privi dilatarea în vid (împotriva presiunii exterioare  $p_{\text{ext}} = 0$ ) ca un proces în care nu se efectuează nici un lucru ( $W = -\int p \cdot dV = \int 0 \cdot dV = 0 \cdot \int dV = 0 \cdot V = 0$ ).

În limitele de precizie ale experimentului [<sup>46</sup>], Joules nu a observat nici o variație de temperatură ( $\Delta T = 0$ ). Temperatura rămânând constantă ( $T = \text{ct.}$ ), nici o cantitate de căldură nu a intrat sau a ieșit din sistem ( $Q = 0$ ), deci și  $\Delta E = Q + W = 0$ . Rezultă că la gazul ideal energia internă practic nu variază când un gaz se dilată izoterm. Într-adevăr, dacă  $E = E_C = J \cdot p \cdot V / 2 = J \cdot N \cdot k_B \cdot T / 2$  (gaz ideal) atunci  $J = \text{constant}$ ,  $N = \text{constant}$  și  $T = \text{constant}$  implică  $E_C = \text{constant}$ .

Realitatea arată însă că  $\pi_T \neq 0$  și mai mult, în general nu este o constantă (v. Fig. 41). Explicația faptului se găsește în aproximația modelului gazului ideal, unde întreaga energie internă ( $E$ ) este constituită doar din energie cinetică ( $E_C$ ), ceea ce pentru gazele reale și cu atât

mai mult pentru alte stări de agregare este o aproximație grosolană.

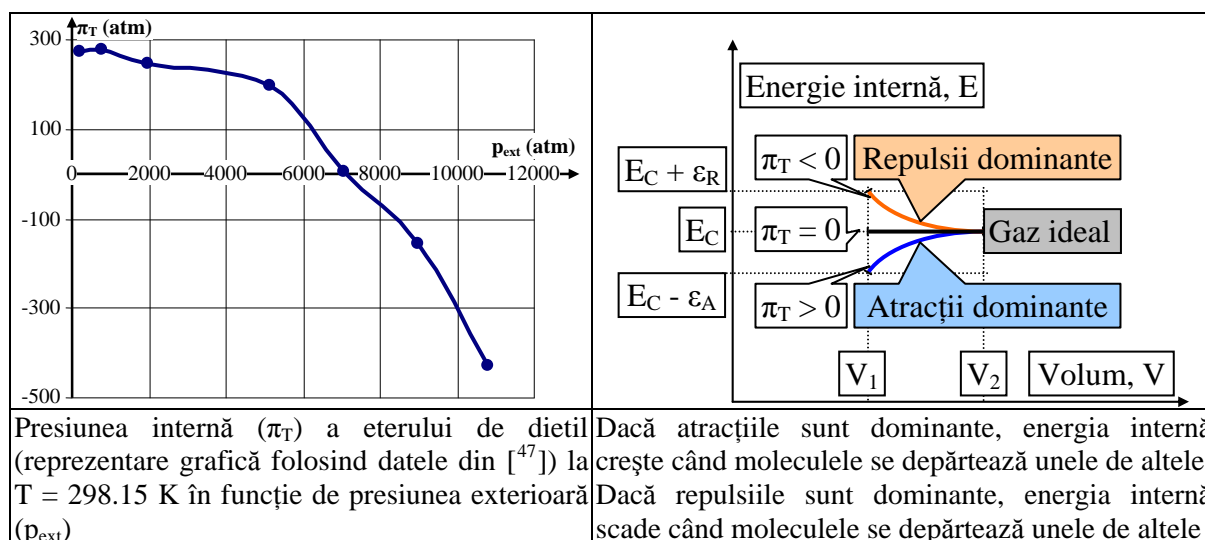


Fig. 41. Variații ale presiunii interne ( $\pi_T$ ) și relația acestora cu energia internă ( $E$ )

Așa cum se arată în Fig. 41, energia internă depinde de volum datorită forțelor de atracție și respectiv de respingere dintre molecule.

Fracția din energia internă care este stocată sub acest tip de energie devine tot mai semnificativă cu micșorarea distanței medii între molecule. Dacă în starea gazoasă  $E = E_C + E_P \approx E_C$  este o bună aproximație (v. Fig. 23), atunci în starea solidă, unde moleculele ocupă poziții rigide în rețeaua moleculară situația este inversată,  $E = E_C + E_P \approx E_P$ , unde  $E_P$  este energia potențială (v. Fig. 23).

Experimentul lui Joule (v. Fig. 40) permite identificarea piesei lipsă din aproximarea făcută la umplerea rapidă cu aer a unui container (v. Fig. 39) și anume la evaluarea variației în energia internă. În următorul tabel (v. Tab. 23) sunt definiți doi gradienti de importanță practică care caracterizează variația energiei interne ( $E$ ) ca funcție de volum ( $V$ ) și temperatură ( $T$ ).

Gradient	Expresie de calcul
Căldura specifică la volum constant	$C_V = C_{E,V}(T) = C_{E,V}(T, V) = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right _{V=ct}$
Presiunea internă	$\pi_T = \pi_{E,T}(V) = \pi_{E,T}(V, T) = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right _{T=ct}$

Tab. 23. Gradienti în variația energiei interne

Gradientul  $\pi_T$  (numit **presiune internă**) măsoară variația lui  $E$  cu volumul la temperatură constantă și are aceleași dimensiuni cu presiunea iar gradientul  $C_V$  (numit **căldură specifică la volum constant**) măsoară variația lui  $E$  cu temperatura la volum constant și are aceleași dimensiuni cu constanta gazelor ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

Cu ajutorul celor doi gradienti din Tab. 23 se poate cu ușurință exprima diferențiala totală a energiei ( $E$ ) pe aceeași cale indicată de Tab. 21 (v. Tab. 24).

Variabile			$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right _{z=ct} = \frac{\partial f}{\partial x} \Big _{y=ct} + \frac{\partial f}{\partial y} \Big _{x=ct} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} \Big _{z=ct}$	$\left. \frac{\partial f}{\partial z} \right _{x=ct} = \frac{\partial f}{\partial y} \Big _{x=ct} \cdot \frac{\partial y}{\partial z} \Big _{x=ct}$	Ordine
z	x	y	$f_{xz} = f_{xy} + f_{yx} \cdot y_{xz}$	$f_{zx} = f_{yx} \cdot y_{zx}$	$f = E$
p	T	V	$f_{pV} = f_{pT} + f_{TV} \cdot T_{pV}$	$f_{Vp} = f_{Tp} \cdot T_{Vp}$	6
p	V	T	$f_{pT} = f_{pV} + f_{VT} \cdot V_{pT}$	$f_{Tp} = f_{Vp} \cdot V_{Tp}$	5
T	p	V	$f_{TV} = f_{Tp} + f_{pV} \cdot p_{TV}$	$f_{VT} = f_{pT} \cdot p_{VT}$	2
T	V	p	$f_{Tp} = f_{TV} + f_{pV} \cdot V_{Tp}$	$f_{pT} = f_{Vp} \cdot V_{pT}$	4
V	p	T	$f_{VT} = f_{Vp} + f_{pT} \cdot p_{VT}$	$f_{TV} = f_{pV} \cdot p_{TV}$	1
V	T	p	$f_{Vp} = f_{VT} + f_{Tp} \cdot T_{Vp}$	$f_{pV} = f_{TV} \cdot T_{pV}$	3

Tab. 24. Gradienții după presiune (p), volum (V) și temperatură (T) ai unei funcții necunoscute (f)

Cuplând acum rezultatul obținut cu relațiile din Tab. 18, expresiile variației energiei în raport cu presiunea (p), volumul (V), și temperatura (T) se sintetizează în forma dată de Tab. 25.

Variabile		Energie	Variația de energie	Formulele de calcul (v. Tab. 23)
V	T	$E = E(V, T)$	$dE = \pi_T \cdot dV + C_V \cdot dT$	$df = f_{VT} \cdot dV + f_{TV} \cdot dT$
T	p	$E = E(T, p)$	$dE = (C_V + \pi_T \cdot \alpha_V \cdot V) \cdot dT - (\pi_T \cdot \beta_T \cdot V) \cdot dp$	$df = f_{Tp} \cdot dT + f_{pT} \cdot dp$
p	V	$E = E(T, V)$	$dE = (C_V \cdot \beta_T / \alpha_V) \cdot dp + (\pi_T + C_V / (\alpha_V \cdot V)) \cdot dV$	$df = f_{pV} \cdot dp + f_{Vp} \cdot dV$

Tab. 25. Diferențiale ale energiei (E) în raport cu volumul (V), presiunea (p) și temperatura (T)

Așa cum s-a menționat gradienții din Tab. 17 și din Tab. 20 sunt suficienți pentru exprimarea variațiilor funcțiilor de stare. În acest sens, este astfel necesar să exprimăm pe  $\pi_T$  și pe  $C_V$  în funcție de aceștia.

Dacă se pornește de la  $H = E + p \cdot V$  adică  $E = H - p \cdot V$  atunci pentru  $E = E(p, V)$  și  $H = H(p, V)$  avem  $dE(p, V) = dH(p, V) - p \cdot dV - V \cdot dp$ . Folosind expresia diferențialei  $dH(p, V)$  din Tab. 22 și a diferențialei  $dE(p, V)$  din Tab. 25:

$dE - dH = (C_V \cdot \beta_T / \alpha_V) \cdot dp + (\pi_T + C_V / (\alpha_V \cdot V)) \cdot dV - (\mu_T + C_p \cdot \beta_T / \alpha_V) \cdot dp - C_p \cdot (\alpha_V \cdot V)^{-1} \cdot dV = -p \cdot dV - V \cdot dp$  atunci identificarea diferențelor finite duce la:

$$C_V \cdot \beta_T / \alpha_V - (\mu_T + C_p \cdot \beta_T / \alpha_V) = -V \text{ și } (\pi_T + C_V / (\alpha_V \cdot V)) - C_p \cdot (\alpha_V \cdot V)^{-1} = -p$$

Din prima ecuație se identifică  $C_V$  care se substituie în a doua și rezultă și  $\pi_T$ :

$$C_V = \mu_T \cdot \alpha_V / \beta_T + C_p \cdot V \cdot \alpha_V / \beta_T; \pi_T = -p - \mu_T / (\beta_T \cdot V) + 1 / \beta_T$$

Diferența între  $C_p$  și  $C_V$  se obține că:  $C_p - C_V = (V - \mu_T) \cdot \alpha_V / \beta_T$ . Revenind asupra relațiilor între presiune (p), volum (V) și temperatură (T) din Tab. 18:

$$C_p - C_V = (V - \mu_T) \cdot \frac{\alpha_V}{\beta_T} = (V - \mu_T) \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V=ct}$$

Exprimând acum  $(p + \pi_T)$  din expresia obținută pentru  $\pi_T$  se obține că:

$$p + \pi_T = (V - \mu_T) / (\beta_T \cdot V) \rightarrow V - \mu_T = (p + \pi_T) \cdot \beta_T \cdot V$$

Introducând  $(V - \mu_T)$  în expresia diferenței între căldurile specifice  $C_p$  și  $C_V$  se obține:

$$C_p - C_V = (V - \mu_T) \cdot \frac{\alpha_V}{\beta_T} = (p + \pi_T) \cdot \beta_T \cdot V \cdot \frac{\alpha_V}{\beta_T} = (p + \pi_T) \cdot \alpha_V \cdot V = (p + \pi_T) \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p=ct} \rightarrow$$

$$(V - \mu_T)(p + \pi_T) = (C_p - C_V) \cdot \frac{\beta_T}{\alpha_V} \cdot (C_p - C_V) \cdot \frac{1}{\alpha_V \cdot V} = (C_p - C_V)^2 \cdot \frac{\beta_T}{\alpha_V^2 \cdot V}$$

Relația de exprimare a diferenței între  $C_p$  și  $C_v$  ilustrează foarte bine semnificația gradientilor  $\mu_T$  și  $\pi_T$  dacă se face raportarea la modelul gazului ideal:

$$\beta_T \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{T=\text{ct}} \stackrel{pV=nRT}{=} \frac{nRT}{Vp^2}, \quad \alpha_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{p=\text{ct}} \stackrel{pV=nRT}{=} \frac{nR}{Vp}, \quad \frac{\beta_T}{\alpha_V^2 V} \stackrel{pV=nRT}{=} \frac{nRT}{Vp^2} \frac{V^2 p^2}{n^2 R^2 V} = \frac{T}{nR} \rightarrow$$

$$(V - \mu_T)(p + \pi_T) \stackrel{pV=nRT}{=} \frac{(C_p - C_v)^2}{nR} T = \frac{(nR(J+2)/2 - nRJ/2)^2}{nR} = nRT$$

Se poate verifica acum, desigur, că pentru un gaz ideal  $\pi_T = 0 = \mu_T$  însă mult mai important decât acest caz particular al gazului ideal este semnificația lui  $\pi_T$  - 'presiune internă' și a lui  $\mu_T$  - 'volum propriu' și reprezentând astfel corecții ale modelului gazului ideal în ipoteza că diferența între capacitățile calorice rămâne constanta gazelor ideale:

$$pV = nRT \rightarrow (p + \pi_T) \cdot (V - \mu_T) = n \cdot R \cdot T$$

### Procese adiabatice

**Transformarea adiabatică** este transformarea (ideală) în care nu există transfer de căldură ( $Q = 0$ ). Procesele care sunt aproximate foarte bine de procesele adiabatice sunt procesele cu durată de desfășurare foarte mică, insuficientă pentru un transfer de căldură semnificativ. Spunem că un sistem desfășoară un proces adiabatic când sistemul este delimitat de o suprafață de separare adiabatică, care astfel nu permite transferul de căldură.

Prin contrast, când un proces este diabatic poate fi:

- ÷ exoterm atunci când se eliberează energie în mediu sub formă de căldură (observabila fiind pe cale de consecință creșterea temperaturii mediului);
- ÷ endoterm atunci când se absoarbe energie din mediu sub formă de căldură (observabila fiind pe cale de consecință scăderea temperaturii mediului);

Se poate astfel remarca că, pentru același proces în care în absența suprafeței de separare adiabatice s-a observat o creștere de temperatură în mediu (proces exoterm), prezența suprafeței de separare adiabatice face ca creșterea de temperatură să se producă în sistem (și astfel procesul să fie exoterm adiabatic). Idem, pentru același proces în care în absența suprafeței de separare adiabatice s-a observat o scădere de temperatură în mediu (proces endoterm), prezența suprafeței de separare adiabatice face ca scăderea de temperatură să se producă în sistem (și astfel procesul să fie endoterm adiabatic). Procesele adiabatice sunt astfel caracterizate de variații de temperatură.

Considerând cazul general al unui proces adiabatic (v. Tab. 12) consecința aplicării principiului I este că  $\Delta E = W$ . Considerând acum procesul adiabatic ca fiind și cvasistatic (v. Fig. 26) principiul I se poate exprima sub formă de diferențe infinitezimale:

$$dE = -p \cdot dV \text{ (proces adiabatic cvasistatic)}$$

În limitele de procesele care se desfășoară în sisteme închise și/sau fără schimbări în

structura chimică se poate exprima diferențiala totală a energiei în funcție de presiune și volum (v. Tab. 25):

$$-p \cdot dV = dE = (C_V \cdot \beta_T / \alpha_V) \cdot dp + (\pi_T + C_V / (\alpha_V \cdot V)) \cdot dV \rightarrow (C_V \cdot \beta_T / \alpha_V) \cdot dp + (p + \pi_T + C_V / (\alpha_V \cdot V)) \cdot dV = 0$$

Relația de mai sus este o relație (diferențială) care leagă energia internă (E) - prin intermediul gradientilor acesteia ( $\pi_T$  și  $C_V$ ), presiunea (p), volumul (V) și temperatura (T) - prin intermediul gradientilor presiunii și volumului și nu este o ecuație rezolvabilă la cazul general în absența a încă unei ecuații care să lege aceste variabile (cum este ecuația de stare a gazului ideal). Tot relația de mai sus ne arată că un proces adiabatic modifică în mod necesar atât presiunea cât și volumul sau implică existența unor cazuri particulare ale gradientilor energiei:

$$dV = 0 \rightarrow (C_V \cdot \beta_T / \alpha_V) \cdot dp = 0 \rightarrow dp = 0 \text{ sau } C_V \cdot \beta_T / \alpha_V = 0$$

$$dp = 0 \rightarrow (p + \pi_T + C_V / (\alpha_V \cdot V)) \cdot dV = 0 \rightarrow dV = 0 \text{ sau } p + \pi_T + C_V / (\alpha_V \cdot V) = 0$$

### **Transformarea adiabatică a gaz ideal și legătura cu cea cvasistatică izotermă**

S-a arătat că energia internă a gazului ideal este cinetică ( $E = E_C = J \cdot p \cdot V / 2$ ) ceea ce permite simplificarea ecuației transformării adiabatică de la o ecuație în care sunt implicate energia (E), presiunea (p), volumul (V) și temperatura (T) la o ecuație în care sunt implicate doar presiunea (p), volumul (V) și temperatura (T). Astfel, pentru numărul de componente ale energiei (J) constant:

$$dE_C = (J/2) \cdot (p \cdot dV + V \cdot dp) = W = -p \cdot dV \rightarrow (J+2) \cdot p \cdot dV + J \cdot V \cdot dp = 0 \rightarrow (J+2) \cdot dV/V + J \cdot dp/p = 0$$

$$\rightarrow \frac{J+2}{J} \ln(V) \Big|_{V_1}^{V_2} + \ln(p) \Big|_{p_1}^{p_2} = 0 \rightarrow \frac{J+2}{J} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = 0 \rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{J+2}{J}} \frac{p_2}{p_1} = 1 \rightarrow p \cdot V^{\frac{J+2}{J}} = ct$$

Semnificația transformărilor adiabatică ale gazului ideal este ilustrată în Fig. 42.

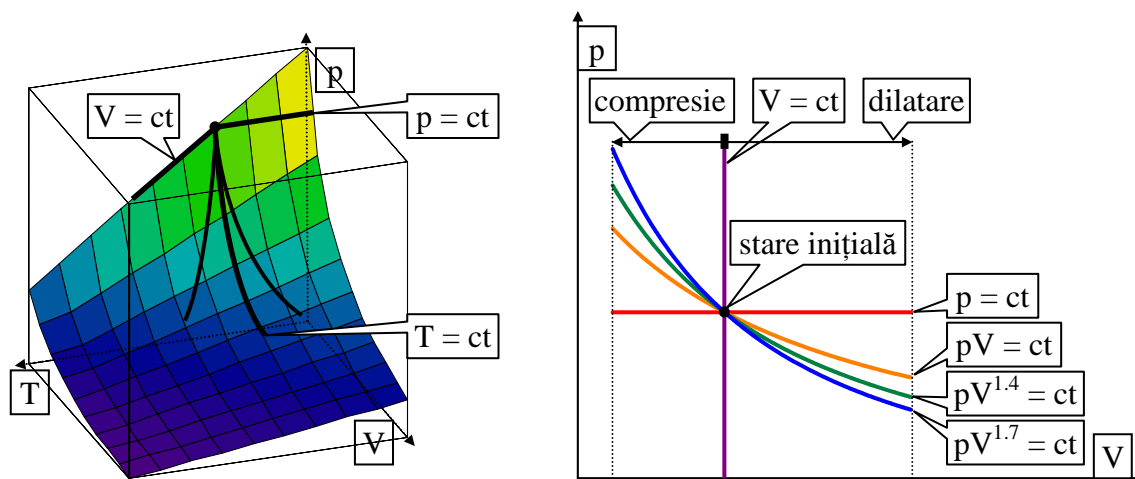


Fig. 42. Transformări adiabatică vs. izocore, izobare și izoterme la gazul ideal

Izotermele ( $T = ct$ ) se regăsesc pe suprafața stărilor gazului ideal (v. Fig. 42) la intersecția planurilor paralele cu planul axelor presiunii (p) și temperaturii (T) și sunt hiperbole echilatare ( $pV = ct$ ). Izobarele ( $p = ct$ ) se regăsesc pe suprafața stărilor gazului ideal (v. Fig. 42) la intersecția planurilor paralele cu planul axelor volumului (V) și temperaturii (T) și sunt drepte

( $V/T = ct$ ). Izocorele ( $V = ct$ ) se regăsesc pe suprafața stărilor gazului ideal la intersecția planurilor paralele cu planul axelor presiunii ( $V$ ) și temperaturii ( $T$ ) și sunt drepte ( $p/T = ct$ ). Intersecțiile suprafeței stărilor (v. Fig. 42) cu un plan oarecare reprezintă transformări generale ( $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ) în care există o relație de dependență (de tipul  $p = a \cdot V + b \cdot T$ ) între parametrii de stare ( $p$ ,  $V$  și  $T$ ). Nu este cazul transformărilor adiabatice, ceea ce se poate verifica foarte simplu prin logaritmare:  $\gamma = (J+2)/2$ ;  $pV^\gamma = ct \rightarrow \ln(p) + \gamma \cdot \ln(V) = \ln(ct)$ , ceea ce arată că există o dependență liniară dar nu între valorile presiunii ( $p$ ) și volumului ( $V$ ) ci între logaritmiile acestora. Ceea ce se vede în diagrama presiune-volum ( $p$ - $V$ ) ca și curbă plană de transformare adiabatică (v. Fig. 42) este doar proiecția curbei adiabatice în planul presiune-volum. Considerând o stare inițială în spațiul stărilor pe planul stărilor unui gaz ideal (v. Fig. 42) proiecțiile în planul presiune-volum ne arată că:

- ÷ lucrul mecanic produs la dilatarea adiabatică a unui gaz împotriva presiunii exterioare în scădere (aria subgraficului transformării adiabatice) este totdeauna mai mic decât lucrul mecanic necesar unei transformări izoterme între aceleași coordonate de presiune și volum (când o parte din energia necesară gazului pentru învingerea presiunii exterioare este preluată din mediu sub formă de căldură) și cu atât mai mic cu cât gazul se abate mai mult de la modelul gazului ideal monoatomic ( $J = 3$ ,  $\gamma = 5/3$ );
- ÷ lucrul mecanic efectuat la comprimarea adiabatică a unui gaz de presiunea exterioară în creștere (aria subgraficului transformării adiabatice) este totdeauna mai mare decât lucrul mecanic necesar unei transformări izoterme între aceleași coordonate de presiune și volum (când o parte din energia dobândită de gaz este transferată în mediu sub formă de căldură) și cu atât mai mare cu cât gazul se abate mai mult de la modelul gazului ideal monoatomic ( $J = 3$ ,  $\gamma = 5/3$ );

### ***Ciclul Carnot. Scala termodinamică de temperatură***

Sadi Carnot a efectuat primele studii [48] asupra unei mașini termice care ar funcționa după un ciclu format din patru etape cvasistatice (v. Fig. 43) formate din două transformări izoterme ( $A \rightarrow B$  și  $C \rightarrow D$ ) și două adiabatice ( $B \rightarrow C$  și  $D \rightarrow A$ ). Se numește astfel ***ciclul Carnot***, un ciclu format din cele patru etape  $A \rightarrow B$ ,  $B \rightarrow C$ ,  $C \rightarrow D$  și  $D \rightarrow A$  și se numește ***mașină Carnot*** o mașină care ar funcționa după un ciclu Carnot [49].

Fie un sistem închis care urmează o cale de transformare care aduce sistemul în starea inițială ( $A$ ) care cuprinde transformări cvasistatice (astfel încât să se poată evalua lucrul mecanic ca sumă a diferențelor finite) și asupra căruia se aplică principiul I (v. Fig. 43).

Analiza ciclului Carnot (v. Fig. 43) arată că randamentul de funcționare nu depinde de tipul proceselor  $A \rightarrow B$  și  $C \rightarrow D$  (transformările izoterme) ci doar de cantitățile de căldură transferate în aceste procese ( $Q_{A \rightarrow B}$  și  $Q_{C \rightarrow D}$ ). Mai mult, procesul  $C \rightarrow D$  nu poate fi tot adiabatic ( $Q_{C \rightarrow D}$ ) pentru că în

acest caz ar urma același drum cu procesul B→C, iar aria cuprinsă de ciclu s-ar micșora corespunzător cu parcursul de la C spre B (și deci randamentul ar fi și mai mic).

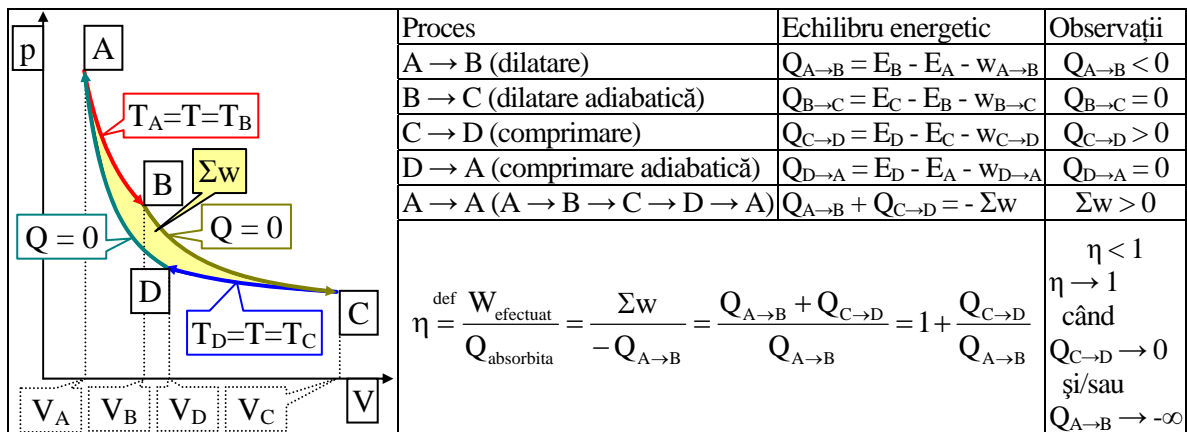


Fig. 43. Ciclul Carnot

Pentru un gaz ideal, dacă A → B și C → D izoterme atunci (v. Fig. 28):  $Q_{A \rightarrow B} = E_B - E_A - w_{A \rightarrow B} = -w_{A \rightarrow B} = n \cdot R \cdot T_A \cdot \ln(V_B/V_A)$  și  $Q_{C \rightarrow D} = E_D - E_C - w_{C \rightarrow D} = -w_{C \rightarrow D} = n \cdot R \cdot T_C \cdot \ln(V_D/V_C)$  și randamentul ciclului Carnot este:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{C \rightarrow D}}{Q_{A \rightarrow B}} = 1 + \frac{T_C \cdot \ln(V_D/V_C)}{T_A \cdot \ln(V_B/V_A)} = 1 + \frac{T_C}{T_A} \cdot \frac{\ln(V_D/V_C)}{\ln(V_B/V_A)}$$

Se poate însă exprima o relație între volume:

$$1 = \frac{p_C V_C}{p_D V_D} = \frac{p_B V_B^\gamma / V_C^\gamma}{p_A V_A^\gamma / V_D^\gamma} \cdot \frac{V_C}{V_D} = \frac{p_B V_B}{p_A V_A} \cdot \frac{V_B^{\gamma-1} V_D^\gamma}{V_A^{\gamma-1} V_C^\gamma} \cdot \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B^{\gamma-1} V_D^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1} V_C^{\gamma-1}} \rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \left( \frac{V_D}{V_C} \right)^{-1}$$

și randamentul mașinii Carnot este:

$$\eta = 1 + \frac{T_C}{T_A} \cdot \frac{\ln(V_D/V_C)}{\ln(V_B/V_A)} = 1 - \frac{T_C}{T_A}$$

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

Folosind ecuațiile deduse la ciclul Carnot, pentru motorul Carnot funcționând între două izoterme ( $T_2 > T_1$ ), una 'sursa caldă' ( $T_2$ ) și una 'sursa rece' se obține o relație între scara termodinamică de temperatură și randamentul ciclului Carnot, anume:  $\eta_{\text{Carnot}}(T_1, T_2) = 1 - T_1/T_2$ . Cu ajutorul acestei relații Kelvin a definit scara termodinamică de temperatură [50]: **0 K este temperatura  $T_1$  la care  $\eta_{\text{Carnot}}(T_1, T_2) = 100\%$ .**

În baza faptului că există o cea mai joasă temperatură care poate fi atinsă (nu în mod necesar temperatura de 0K, pentru care nu are sens o izotermă în sensul definit de modelul gazului ideal) se poate demonstra acum pe cale grafică că cele două transformări diabatice din ciclul Carnot sunt izoterme (v. Fig. 44).

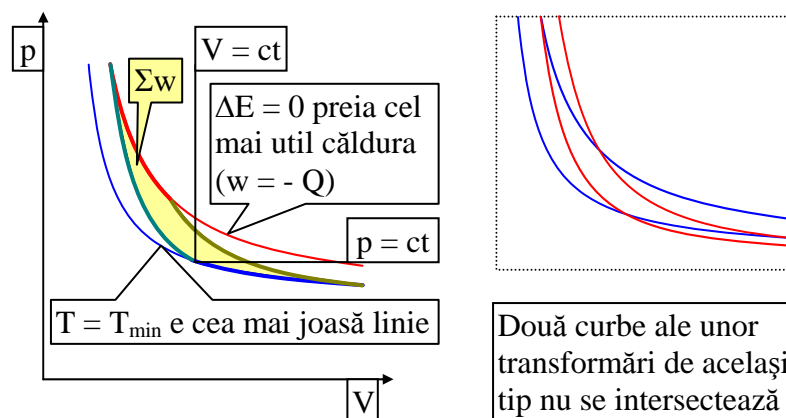


Fig. 44. Diabatele din ciclul Carnot sunt izoterme

Demonstrația analitică e laborioasă, însă simpla inspecție a graficului din Fig. 44 evidențiază că diabatele sunt izoterme. Astfel, fiind fixate două repere - adiabatele se pune întrebarea dacă alte transformări diabaticice ale gazului ideal nu aduc mai multă eficiență mașinii Carnot de cât o fac izotermele.

Dacă  $T = T_{\min}$  e cea mai joasă temperatură care poate fi atinsă (v. Fig. 44) atunci orice tentativă de a efectua o transformare alta decât la această temperatură minimă (deci izotermă la  $T = T_{\min}$ ) decupează o bucată din aria utilă a lucrului, astfel că transformarea la 'sursa rece' trebuie să fie izotermă pentru a minimiza pierderea de lucru mecanic util ( $\Sigma w$ ).

Faptul că și prima transformare este o izotermă (v. Fig. 44) anticipează sensul proceselor spontane, și anume căldura absorbită ( $-Q_{A \rightarrow B}$ ) minimă (astfel încât să asigure randament maxim) este atunci când ea ( $-Q_{A \rightarrow B} = -\Delta E_{A \rightarrow B} + w$ ,  $-w$  'lucru mecanic produs') este folosită în integralitate pentru a produce lucru mecanic fără creștere de temperatură (deci de energie internă).

### Sensul proceselor spontane. Entropia și legătura cu distribuția stărilor energetice

Unele procese au loc natural, de la sine, altele nu. Un gaz se dilată pentru a umple întreg volumul disponibil, un corp cald se răcește la temperatura mediului său înconjurător, iar o reacție chimică decurge de preferință într-o anumită direcție (spre formarea anumitor produși de reacție) într-un anumit sens (dinspre produși spre reactanți).

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

Prin contrast, se poate aduce un gaz la volum mai mic, se poate coborî temperatura gazului și se pot aduce unele reacții să decurgă în sens invers (cum este 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 II-lea al termodinamicii* care postulează că un proces care absoarbe căldură de la

un rezervor și o transformă complet în lucru nu este posibil. Dacă facem referire la demonstrația implicată la ciclul Carnot (v. Fig. 44) rezultatul este imediat, și anume atâta timp cât nu se poate accesa o sursă rece la  $T = 0K$  nici procesul sau seria de procese care să convertească integral căldura absorbită în lucru mecanic nu există. Explicația este simplă: parte din căldura absorbită este folosită de sistem pentru creșterea energiei sale interne (v. Fig. 45).

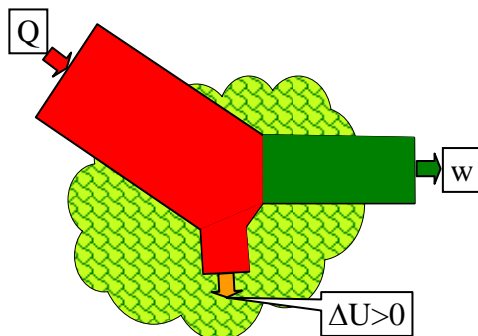


Fig. 45. Conversia căldurii în lucru mecanic este însoțită întotdeauna de o creștere a energiei interne

O minge care se lovește de podea nu se ridică la același nivel (v. Fig. 46); există pierderi neelastice în minge și în podea; energia potențială se transformă în energie cinetică care în urma ciocnirilor consecutive se transformă parțial în mișcare (energie) termică. Direcția procesului este spre transformarea energiei potențiale sau cinetice ordonate sub formă de mișcare termică dezordonată.

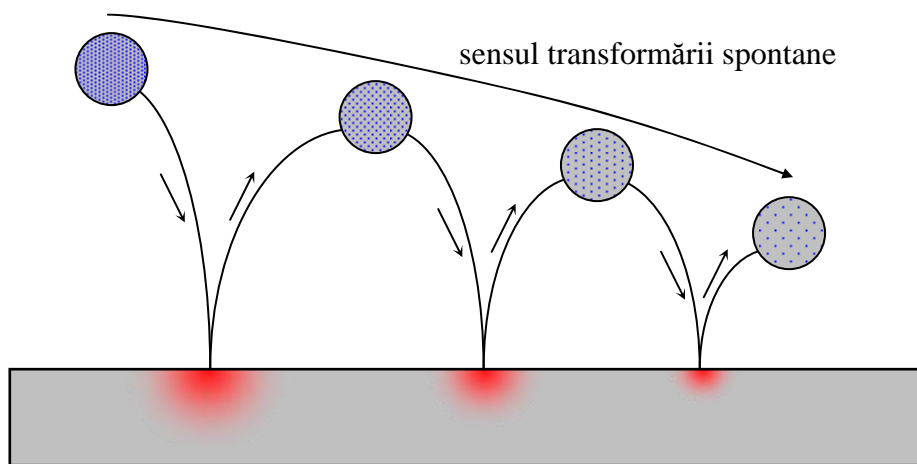


Fig. 46. Transformarea spontană a energiei unei mișcări ordonate în energie a unei mișcări dezordonate

Principiul al II-lea care permite aprecierea sensului proceselor spontane, poate fi formulat printr-o altă funcție de stare, **entropia**  $S$ , care arată dacă o stare a unui sistem este accesibilă din alta în mod spontan (sau, cu ajutorul entropiei în cadrul mulțimii proceselor se identifică o submulțime, a celor care au loc în mod spontan, v. [51]):  $\Delta S > 0$ , astfel încât principiul II formulat cu ajutorul entropiei postulează că în procesele spontane ce au loc în sisteme izolate entropia totală crește strict ( $\Delta S_{\text{tot}} > 0$ ).

Același raționament se poate aplica în cadrul unui sistem izolat. Fie astfel două sisteme izolate într-un ansamblu izolat de asemenea (Fig. 47).

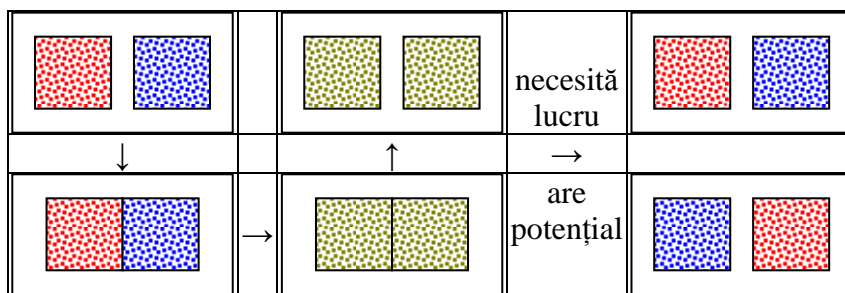


Fig. 47. Creșterea entropiei la energie constantă într-un sistem izolat

Dacă sistemele nu se află în echilibru termic (fie  $T_1 > T_2$ ) atunci la un timp după ce acestea sunt puse în contact termic și schimbul de căldură are loc ele ajung la aceeași temperatură ( $T_3$ , fie  $T_3 = (T_1 + T_2)/2$ ) în mod spontan (nu necesită efectuarea nici unui lucru mecanic). Dacă acum se separă sistemele ele vor avea în continuare aceeași temperatură ( $T_3$ ). Pentru a aduce sistemele la starea lor inițială este necesară efectuarea unui lucru mecanic. Însă același lucru mecanic poate aduce sistemele acum în 2 stări diferite (opuse).

Așa cum este ilustrat în Fig. 46, procesele spontane sunt însoțite (întotdeauna, v. [52]) de o disipare a energiei într-o formă mai dezordonată și astfel sensul de desfășurare a proceselor este corelat cu modul de distribuire a energiei (energia totală a sistemelor ilustrate în Fig. 45 este aceeași în toate cazurile, este doar distribuită diferit între cele două sub-sisteme componente).

Așa cum ilustrează Fig. 47, tendința naturală a sistemelor este de a-și disipa sau distribui omogen energia.

După cum se poate observa (Fig. 48), entropia ansamblului celor două sisteme (în anumite condiții) este suma entropiilor sistemelor componente.

S1	S2	S1S2
A	X	A X B X A X
B	Y	A Y B Y B Y
C	Z	A Z B Z C Z
$W(S1) = 3; \ln W(S1) = \ln(3)$	$W(S2) = 3; \ln W(S2) = \ln(3)$	$W(S1S2) = 3^2; \ln W(S1S2) = 2 \cdot \ln(3)$

Fig. 48. Entropia ansamblului este în anumite condiții suma entropiilor părților constitutive

După cum rezultă și din imaginea de mai sus se pot imagina o serie de situații când suma entropiilor părților constitutive nu mai este egală cu entropia ansamblului. De exemplu când literele (sau culorile) ce codifică stările nu mai sunt distincte de la un sistem la altul (de exemplu când  $X = A$ ,  $Y = B$  și  $Z = C$ ) și observatorul nu poate face distincție între S1S2 și S2S1 (de exemplu între AB și BA). În același timp însă, se pot imagina o serie de situații când aditivitatea se păstrează și aceste situații pot servi la exprimarea variațiilor de entropie din observații experimentale.

Distribuția Boltzmann a stărilor energetice particularizată la modelul gazului ideal a permis definirea variației entropiei din evaluarea numărului de stări ale sistemului:

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} N \cdot k_B \cdot d \left( \sum_{j=1}^K f_j \ln f_j \right)$$

unde  $k_B$  este constanta lui Boltzmann care se identifică din relația ce definește termodinamic entropia din procese reversibile ( $dS=dQ_{\text{rev}}/T$ ) iar constanta  $\beta$  se identifică din distribuția Maxwell după energii în cazul gazului ideal ( $k_B T = -1/\beta$ ) iar  $f_j = N_j/N$  este fracția numărului de molecule în starea energetică definită de energia  $\varepsilon_i$ . Introducând cele două constante, s-a obținut că la număr de particule ( $N$ ) constant și volum ( $V$ ) constant:

$$dE \Big|_{V=\text{ct}}^{N=\text{ct}} = T \cdot dS \rightarrow \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{V=\text{ct}}^{N=\text{ct}} = T$$

Dacă se introduce și coeficientul variației energiei sistemului cu numărul de particule, prin intermediul ei se definește potențialul chimic ( $\mu_N$ ):

$$\mu_N \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\alpha}{\beta} = -\alpha \cdot k_B \cdot T = \frac{\partial E}{\partial N} \Big|_{S=\text{ct}}^{V=\text{ct}}, \quad dE \Big|_{V=\text{ct}} = T \cdot dS + \mu_N \cdot dN = \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{V=\text{ct}}^{N=\text{ct}} \cdot dS + \frac{\partial E}{\partial N} \Big|_{S=\text{ct}}^{V=\text{ct}} \cdot dN$$

Cel de-al treilea termen variațional al energiei se regăsește din principiul I:

$$dE \Big|_{N=\text{ct}} = dQ_{\text{rev}} - p \cdot dV \rightarrow dE \Big|_{S=\text{ct}}^{N=\text{ct}} = -p \cdot dV \rightarrow$$

$$dE = T \cdot dS + \mu_N \cdot dN - p \cdot dV = \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{V=\text{ct}}^{N=\text{ct}} \cdot dS + \frac{\partial E}{\partial N} \Big|_{S=\text{ct}}^{V=\text{ct}} \cdot dN - \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_{S=\text{ct}}^{N=\text{ct}} \cdot dV$$

care reprezintă forma generală a variației de energie internă ( $E$ ) cu entropia ( $S$ ), numărul de particule ( $N$ ) și volumul ( $V$ ).

## Măsurarea entropiei. Energiile Helmholtz și Gibbs

### *Entropia ca funcție de stare din procese reversibile*

În general, atât căldura cât și lucrul mecanic nu sunt diferențiale totale, ceea ce înseamnă că pentru a evalua diferențele finite:

$$W_{S1 \rightarrow S2} = \int_{S1}^{S2} \delta w, \quad Q_{S1 \rightarrow S2} = \int_{S1}^{S2} \delta Q$$

avem nevoie de un drum în spațiul parametrilor de stare. Cunoașterea unui drum continuu transformă diferențiale inexacte ( $\delta w$ ,  $\delta Q$ ) în diferențiale exacte pentru simplul motiv că existența drumului permite evaluarea valorii derivatei în orice punct și oricare parametrizare a acestuia nu schimbă valoarea diferenței finite (v. Fig. 49).

Un drum în spațiul parametrilor de stare ca și funcție matematică implică însă reprezentare anume în spațiul fizic, cunoscută sub numele de proces 'reversibil' în sensul în care diferență infinitezimală admite operația de multiplicare ( $d(-w) = -d(w)$ ). Fizic procesele reversibile se definesc ca procesele în care fiecare variație infinitezimală a parametrilor de stare

poate fi inversată dacă se inversează 'efectul' procesului.

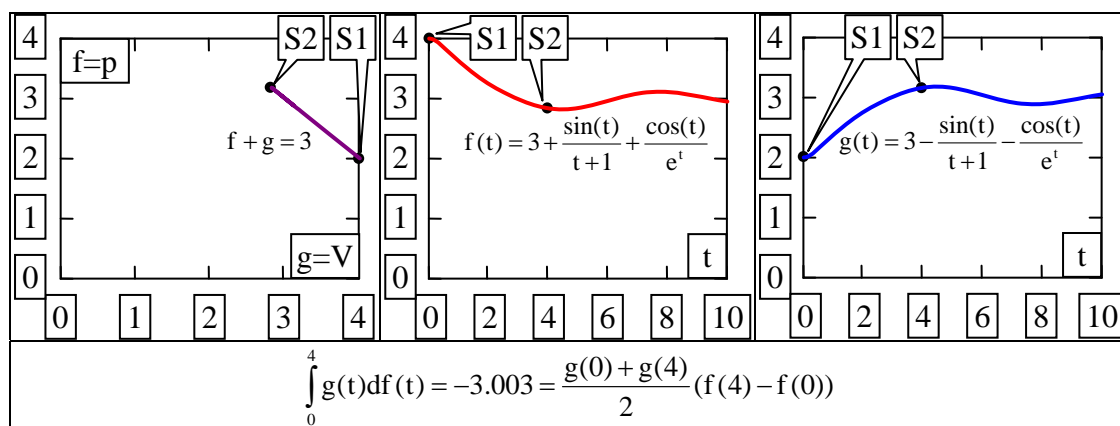


Fig. 49. Cunoașterea drumului e suficientă pentru a evalua integrala de drum

Revenind asupra relației care leagă energia internă de entropie și temperatură, imaginând un proces la volum constant ( $dV = 0$ ) și fără modificări în substanță ( $dN = 0$ ):

$$dE = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu_N \cdot dN, \quad dV = 0, \quad dN = 0 \rightarrow dE = T \cdot dS$$

Relația de mai sus este o relație foarte importantă care ne arată că în anumite condiții variațiile de energie internă și de entropie sunt proporționale (și  $T = ct.$  →  $\Delta E = T \cdot \Delta S$ ).

În același timp, transferul de căldură îl observăm prin variații ale temperaturii (v. Fig. 7), ceea ce aduce pe cale de consecință că într-o transformare fără transfer de căldură dar cu o variație (infinitesimală 'infinită') de temperatură (transformare adiabatică) variația de entropie e nulă (astfel încât produsul  $dE = T \cdot dS$  să fie finit).

Astfel, două cazuri particulare sunt de importanță fundamentală în ceea ce privește variația de entropie: transformarea adiabatică (cu variație de entropie nulă) și transformarea izotermă (cu variație de entropie proporțională cu variația de energie internă).

În sensul celor ilustrate de Fig. 49 s-a arătat posibilitatea măsurării variația de entropie din observații experimentale folosind conceptul de proces cvasistatic de eficiență maximă (v. Fig. 44) care este la temperatură constantă:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Un exemplu de proces reversibil este procesul ciclic (v. Fig. 30). Așa cum este ea definită ( $S = k_B \cdot \ln(W)$ ), entropia este o funcție de stare, ceea ce arată că în urma unui proces ciclic sistemul atâta energia cât și entropia sistemului a rămas neschimbată (v. Fig. 50).

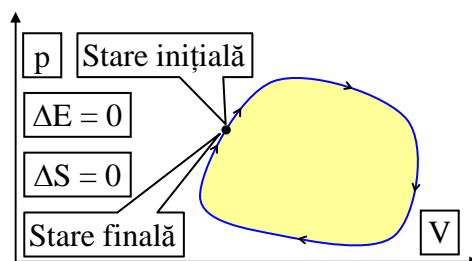


Fig. 50. Conservarea energiei și a entropiei în urma unui proces ciclic

Astfel de procese în urma cărora energia și entropia rămân neschimbate le cuprindem în categoria 'proceselor reversibile'. Ce este însă și mai important decât faptul că în urma unui proces ciclic se conservă energia și entropia este că, la rândul său, un proces ciclic poate fi văzut ca un lanț de sub-procese consecutive, ceea ce arată că părțile sale componente (sub-procesele) sunt și ele la rândul lor reversibile. Într-adevăr, cu ajutorul idealizării mașinii Carnot (v. Fig. 43) se poate arăta că orice proces ciclic (v. Fig. 50) se poate descompune în procese reversibile (v. Fig. 51).

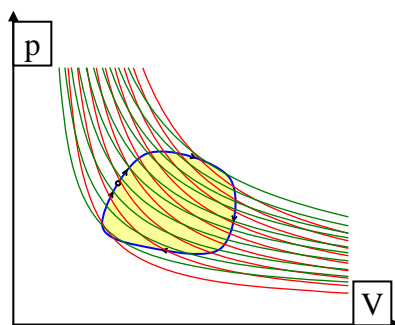


Fig. 51. Descompunerea unui proces ciclic în procese reversibile cu ajutorul ciclurilor Carnot

Se poate defini deci un proces reversibil drept procesul care poate fi descompus cu ajutorul ciclurilor Carnot și relația ce exprimă variația de entropie din procese reversibile este astfel bine definită. Variația de entropie într-un ciclu Carnot este 0 (v. Fig. 50). Dacă un astfel de proces 'reversibil' ciclic poate fi descompus în cicluri Carnot, atunci se poate evalua variația finită de entropie a procesului ca sumă a variațiilor finite din ciclurile Carnot ale descompunerii:

$$\oint_{A\gamma A} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \sum_j^{\gamma=\sum_j \gamma_j} \oint_{\gamma_j} dS_{\text{Carnot}} = \sum_j 0 = 0 \rightarrow \oint_{A\gamma A} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Dacă ne întoarcem acum la ciclul Carnot (v. Fig. 43) putem folosi relația de mai sus pentru a simplifica expresia randamentului astfel:

$$\div A \rightarrow B \text{ (transformare reversibilă izotermă): } S_B - S_A = Q_{A \rightarrow B} / T_A;$$

$$\div B \rightarrow C \text{ (transformare adiabatică): } S_B = S_C;$$

$$\div C \rightarrow D \text{ (transformare reversibilă izotermă): } S_D - S_C = Q_{D \rightarrow C} / T_C;$$

$$\div D \rightarrow A \text{ (transformare adiabatică): } S_D = S_A \rightarrow Q_{D \rightarrow C} / T_C = S_D - S_C = S_A - S_B = -Q_{A \rightarrow B} / T_A$$

de unde expresia randamentului mașinii Carnot devine exclusiv o funcție de temperaturi:

$$\eta_{\text{Carnot}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{W_{\text{efectuat}}}{Q_{\text{absorbita}}} = 1 + \frac{Q_{C \rightarrow D}}{Q_{A \rightarrow B}} = 1 - \frac{T_C \cdot Q_{A \rightarrow B} / T_A}{Q_{A \rightarrow B}} = 1 - \frac{T_C}{T_A}$$

### Măsurarea entropiei

În procesele reversibile variațiile infinitezimale ale căldurii ( $\delta Q$ ) și lucrului ( $\delta w$ ) asupra unui sistem pot fi evaluate prin intermediul variațiilor corespunzătoare din mediul înconjurător. Entropia suportă astfel o definiție pe baza observațiilor experimentale de transfer de energie sub formă de căldură în mediu:  $dS_{\text{tot}} = dS + dS'$ , unde  $dS$  este variația de entropie în sistemul observat iar  $dS'$  variația de entropie în mediul ce înconjoară sistemul observat și care este izolat

de restul mediului exterior.

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:

$$-dS + \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 \rightarrow dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \rightarrow \Delta S_{A \rightarrow B} = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Se poate acum stabili o legătură între entropie și entalpie prin intermediul căldurii. Astfel, pentru o reacție chimică într-un sistem în echilibru termic cu mediul ( $T = T'$ ), cu o variație de entalpie  $dH$ , căldura care trece în mediu la  $p = \text{const.}$  este  $Q' = -dH$ , și:

$$dS' = -dH/T \quad (T = \text{ct}, p = \text{ct}, \text{variază numărul de particule și potențialul chimic})$$

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*.

Condiția de mai sus ('echilibru termic cu mediul') este o condiție foarte strictă (un astfel de proces transfer de căldură necesită un timp de desfășurare infinit). Cu toate acestea, considerăm o bună aproximație când variațiile (mai corect spus fluctuațiile) de temperatură sunt mult mai mici decât valoarea temperaturii înseși ( $dT \ll T$ ).

Am văzut că pentru un sistem în contact termic și mecanic cu mediul său,  $dS_{\text{tot}} = dS + dS'$ . 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  $dS \geq -dS'$  și:

$$dS \geq dQ/T \quad (\text{inegalitatea lui Clausius} \text{ [}^{53}, ^{54}\text{]}) \text{ cu egalitate în cazul proceselor reversibile [}^{55}\text{]}$$

Pentru un proces ce evoluează la volum constant,  $w = 0$  și  $dq_V = dE$ ; în consecință:  $T \cdot dS_V \geq dE$

Relația de mai sus exprimă criteriul pentru *transformarea spontană numai prin funcții de stare (E și S) ale sistemului*. Pentru procese la energie internă constantă ( $dE_V = 0$ ) sau entropie constantă ( $dS_V = 0$ ):  $dS_{E,V} \geq 0$ ,  $dE_{S,V} \leq 0$ . De remarcat că egalitatea exprimă esența principiului II (sistem izolat,  $dE_V = 0$ ), în timp ce inegalitatea arată că dacă entropia sistemului  $dS_V$  rămâne constantă, atunci trebuie să existe o creștere de entropie în mediu (energia sistemului  $E_{S,V}$  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:  $T \cdot dS_p \geq dH_p$ , relație ce 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 ( $dS_p = 0$ ):  $dS_{H,p} \geq 0$ ,  $dH_{S,p} \leq 0$  și prima relație 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) în timp ce a doua relație arată că dacă entropia sistemului  $S_p$  rămâne constantă, atunci

entalpia  $H_{S,p}$  trebuie să scadă (există o creștere de entropie în mediu). Relația care definește entropia pe baza transferului de căldură într-un proces reversibil ne permite să exprimăm entropia la o temperatură  $T$  în funcție de entropia la  $T = 0$  (v. Fig. 52):

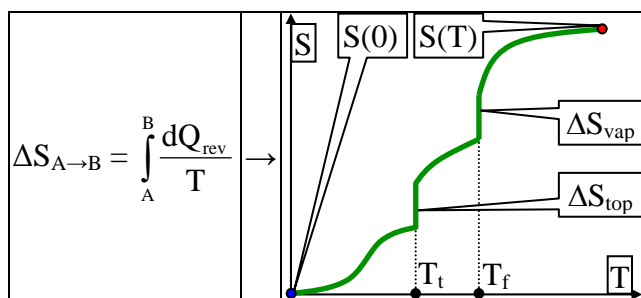


Fig. 52. Dependenta de temperatură a entropiei unei substanțe

Astfel, considerând o substanță ce evoluează la presiune constantă, pe baza căldurilor reversibile transferate, expresia entropiei devine analitică (v. Fig. 52):

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{dQ_{rev}}{T} \rightarrow S(T) = S(0) + \int_0^{T_t} \frac{C_p^{(s)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{top}H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} \frac{C_p^{(l)}(T)}{T} dT + \frac{\Delta_{vap}H}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p^{(g)}(T)}{T} dT$$

unde:  $C_p^{(s)}$ ,  $C_p^{(l)}$ ,  $C_p^{(g)}$  sunt capacitățile calorice la presiune constantă în fază solidă, lichidă și gazoasă. Aceste valori, precum și valorile entalpiilor  $\Delta_{top}H$  și  $\Delta_{vap}H$  se pot măsura calorimetric iar integralele se pot evalua numeric.

În acest sens, studii efectuate de Debye [<sup>56</sup>] la temperaturi joase au pus în evidență că la aceste temperaturi, capacitatea calorică se poate aproxima prin funcții polinomiale de temperatură, ceea ce face posibilă evaluarea inclusiv a integralei din vecinătatea lui 0K. Folosind datele experimentale din [<sup>57</sup>] s-a realizat analiza din graficul următor (v. Fig. 53).

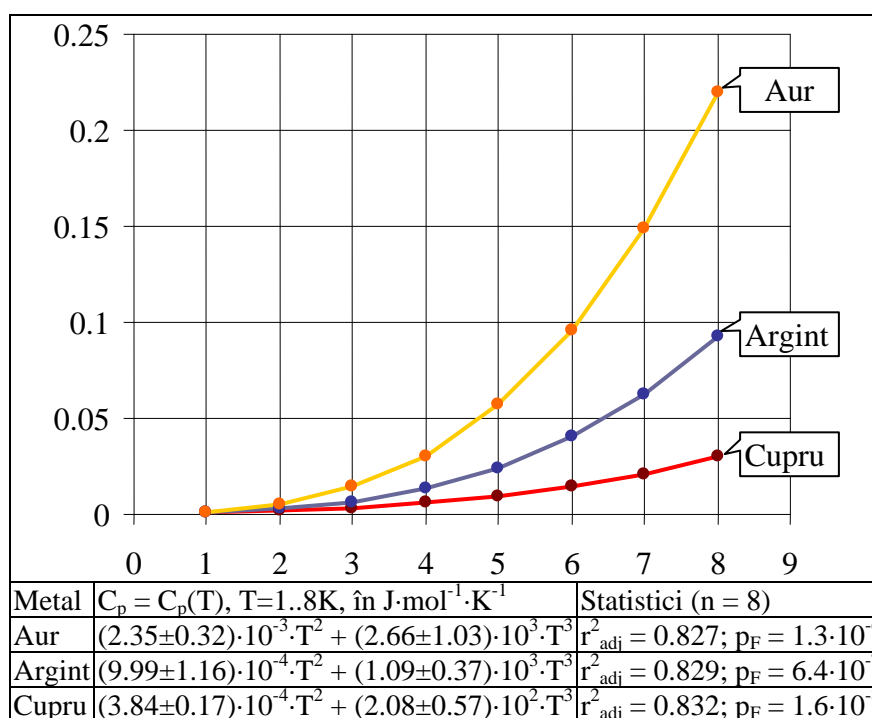


Fig. 53. Dependenta capacității calorice la presiune constantă ( $p = p_{atm} = 1 \text{ atm}$ ) de temperatură în apropierea temperaturii de 0K pentru 3 metale reprezentative pentru conducția termică

După cum s-a văzut în expresia care a generat definiția entropiei, mărimea  $S(0)$  este în general diferită de zero și măsoară gradul de dezordine al substanței la 0 K (unde în absența agitației termice, energia internă este stocată sub formă de energie potențială).

### ***Energile Helmholtz și Gibbs***

Pe baza entropiei se introduc alte două funcții termodinamice de energie, numite potențiale termodinamice (v. Tab. 26).

Mărime	Definiție	Remarci
Entropia termodinamică (entropie)	$S = S(0) + \int_0^T \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$	S definită pe baza transferului de căldură către sistem
Energia Helmholtz (energie liberă)	$A = E - TS$	$\Delta A =$ lucrul maxim pe care îl poate efectua un sistem
Energia Gibbs (entalpie liberă)	$G = H - TS$	G este minim când sistemul atinge echilibrul la p, T = ct

Tab. 26. Entropia, energiile Helmholtz și Gibbs

La temperatură constantă (v. Tab. 26)  $dA_T = dE_T - T \cdot dS_T$  și  $dG_T = dH_T - T \cdot dS_T$  sau, pentru variații finite:  $\Delta A_T = \Delta U_T - T \cdot \Delta S_T$ ,  $\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T$  de unde rezultă alte două ***criterii de desfășurare a proceselor spontane***:

$$dA_{T,V} \leq 0, dG_{T,p} \leq 0$$

De menționat că aceste două relații, prin faptul că descriu procese la temperatură și volum constante (lichide, solide) și respectiv temperatură și presiune constante (gaze), reprezintă ***cele mai importante concluzii ale termodinamicii pentru chimie*** [<sup>58</sup>, <sup>59</sup>].

### **Ecuatia fundamentală a termodinamicii și principiul al III-lea**

Se combină principiul I cu al II-lea, pentru a se obține următoarea relație:

$$dE = dQ_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}}; dw_{\text{rev}} = -pdV; dQ_{\text{rev}} = TdS \rightarrow dE = TdS - pdV$$

Această ecuație se numește ***ecuația fundamentală a termodinamicii pentru transformări reversibile***.

O observație foarte importantă este că valoarea  $dE$  este independentă de drum, deci independentă de faptul că transformarea este reversibilă sau nu, așa încât relația stabilită este adevărată pentru orice tip de transformare atâta timp cât există cel puțin o transformare reversibilă care să ducă sistemul prin diferențe infinitezimale exprimate de relația de mai sus.

Așa cum în Tab. 25 a fost ales  $E = E(V,T)$  alegem acum alte două variabile de stare independente care să caracterizeze starea unui sistem,  $S$  și  $V$ . Exprimăm funcția de stare  $E$  în raport cu acestea,  $E = E(S,V)$  și diferențiala totală este aceeași cu cea obținută pentru ecuația fundamentală a termodinamicii iar identificarea termenilor face ca (la compoziție constantă,  $N = \text{const}$ ):

$$dE|_{N=\text{ct}} = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V=\text{ct}} \cdot dS + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{S=\text{ct}} \cdot dV = T \cdot dS - p \cdot dV \text{ cu } \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V=\text{ct}} = T, \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S=\text{ct}} = -p$$

Folosind relațiile de definiție pentru energiile Gibbs și Helmholtz (v. Tab. 26) precum și ecuația fundamentală a termodinamicii, se pot obține o serie de relații între diferențele infinitezimale ale funcțiilor de stare (v. Tab. 27).

Definiție	dN = 0 (fără schimb de substanță, fără modificări de natură chimică)	
$dE = TdS - pdV + \mu dN$	$dE = TdS - pdV$	$dE = TdS - pdV$
$H = E + pV$	$dH = d(E+pV)$	$dH = TdS + Vdp$
$A = E - TS$	$dA = d(E-TS)$	$dA = -SdT - pdV$
$G = H - TS$	$dG = d(H-TS)$	$dG = -SdT + Vdp$

Tab. 27. Relații între funcțiile de stare

Se poate porni de la  $dE = TdS - pdV$  (v. Tab. 27) și să se exprime faptul că E este o funcție de stare prin intermediul legăturii între derivatele parțiale:

$$f \text{ funcție de stare} \rightarrow df = g(x,y)dx + h(x,y)dy \text{ diferențială totală} \rightarrow \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right)_y$$

$$E \text{ funcție de stare, } dE = TdS - pdV \rightarrow g(S,V) = T, h(S,V) = p \text{ și } \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

Considerând procese reversibile și operând cu parametri de stare (p, presiune; V, volum; T, temperatură), funcțiile de stare (E, energie internă; H, entalpie; S, entropie; A, energie liberă; G, entalpie liberă) și de proces ( $Q_{rev}$ , căldură;  $W_{rev}$ , lucru mecanic) se pot obține nu mai puțin de  $10 \cdot 9 \cdot 8 = 720$  termeni de tipul:

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{z=ct}$$

Pentru a enumera pentru fiecare dintre acești termeni relațiile de legătură cu celelalte cantități termodinamice este necesară o simplificare de notație, așa cum se poate găsi în [60], de unde se poate reconstrui relația dorită între cantitățile termodinamice (y) în raport cu variabila (x) și parametrul ținut constant (z) în raport cu fiecare dintre alte cantități.

Dacă se calculează  $\pi_T$  definit în Tab. 23 și se folosește relația ce leagă derivatele funcțiilor de stare din Tab. 19:

$$\pi_T = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{T=ct} = \left. \frac{\partial E(S, V)}{\partial V} \right|_{T=ct} \stackrel{\text{Tab.19}}{=} \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V=ct} \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T=ct} + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S=ct} \stackrel{dE=TdS-pdV}{=} T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T=ct} - p$$

Se poate deduce următoarea relație între derivatele funcțiilor de stare:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T=ct} = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V=ct} = \frac{\alpha_V}{\beta_T}$$

cu ajutorul căreia:

$$\pi_T = T \cdot \frac{\alpha_V}{\beta_T} - p \rightarrow \pi_T + p = T \cdot \frac{\alpha_V}{\beta_T}$$

Se poate astfel remarca că introducerea entropiei ca funcție de stare din procese reversibile ( $dS = dQ_{rev}/T$ ) a permis stabilirea unei noi relații între parametri de stare. Revenind

asupra relației stabilite anterior:

$$C_p - C_v = (V - \mu_T) \cdot \frac{\alpha_V}{\beta_T} = (p + \pi_T) \cdot \alpha_V \cdot V$$

se poate de această dată să se exprime:

$$\frac{(V - \mu_T)(p + \pi_T)}{T} = \frac{(V - \mu_T)(p + \pi_T)}{(p + \pi_T)\beta_T / \alpha_V} = (V - \mu_T) \cdot \frac{\alpha_V}{\beta_T} = C_p - C_v$$

de unde:

$$(V - \mu_T)(p + \pi_T) = T(C_p - C_v) \text{ sau } (V - \mu_T)(p + \pi_T) = n(C_{p,m} - C_{v,m})T$$

Ecuția de mai sus este o ecuație termodinamică de stare și se aplică la orice substanță în orice fază. Este foarte ușor de verificat că se aplică la gazul ideal ( $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ ;  $\mu_T = 0 = \pi_T$ ), formulată pentru prima dată de Clapeyron în 1834 [61].

### ***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 expresia dată de Boltzmann pentru entropie  $S = k_B \cdot \ln(W)$ , întrucât dacă  $W = 1$  atunci  $S = 0$ . Chiar dacă  $S \neq 0$  la  $T = 0$ , pentru o substanță, entropia sa  $S(T)$  tinde la valoarea sa minimă, așa cum se poate observa și din expresia entropiei pentru o substanță solidă aflată în apropierea lui 0K (v. Fig. 52 & Fig. 53):

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p^{(s)}(\tau)}{\tau} d\tau \cong S(0) + \int_0^T (a \cdot \tau^2 + b \cdot \tau^3) d\tau = S(0) + a \frac{T^3}{3} + b \frac{T^4}{4} \xrightarrow{T \rightarrow 0} S(0)$$

Acest fapt se exprimă ***teorema calorică a lui Nernst*** [62]:

$$\Delta S \rightarrow 0 \text{ când } T \rightarrow 0$$

adică variația de entropie care însoțește orice transformare fizică sau chimică tinde la 0 când temperatura tinde la 0.

Dacă la 0K o substanță are exact un minim energetic (o singură configurație a parametrilor de stare pentru care energia sa este egală cu o anumită valoare și dintre toate configurațiile posibile la 0K acea valoare este minimă), atunci și entropia sa este 0 ( $S = k_B \cdot \ln(W) = k_B \cdot \ln(1) = 0$ ). Această observație permite formularea principiului III:

### ***Entropia unui sistem tinde către o valoare constantă când temperatura tinde către 0***

Dacă entropia  $S$  a fiecărui element în starea sa cea mai stabilă la  $T = 0$  se ia 0 (și definiția dată de Boltzmann entropiei susține această alegere), atunci orice substanță are  $S \geq 0$  și  $S = 0$  pentru substanțele perfect cristaline (inclusiv compușii).

## Potențialele Mie, Lenard-Jones și Morse. Potențialul chimic

Așa cum s-a remarcat (v. Fig. 23) energia internă ( $E$ ) are două componente: cea cinetică ( $E_C$ ) și cea potențială ( $E_P$ ). Dacă pentru energia cinetică ( $E_C$ ) s-au derivat expresii (v. Tab. 8) pentru energia potențială trebuie să se facă apel la ecuația lui Schrödinger (v. Fig. 3). Determinarea analitică a energiei potențiale este foarte laborioasă, implicând rezolvarea unor sisteme de ecuații diferențiale pe cale numerică și implicând un număr mare de constante de parametrizare specifice substanței analizate și mediului în care aceasta se află. Există programe de modelare moleculară care tratează acest subiect la diferite 'niveluri de teorie' (v. de exemplu Spartan [63]). De cele mai multe ori cele mai 'rafinat' niveluri de teorie nu sunt satisfăcătoare datorită timpilor de calcul și memoriei necesare pentru calcule foarte mari, și nu în ultimul rând nivelului încă redus de cunoaștere cu privire la funcțiile orbitale. Din acest motiv se face apel la modele euristice [64], cu grad ridicat de simplitate [65], care produc soluții suficient de bune în raport cu scopul urmărit [66].

Potențialul Lenard-Jones este un model matematic simplu care aproximează interacțiunea dintre perechi de atomi sau molecule neutre [67] ca o particularizare a potențialului Mie [68], în timp ce potențialul Morse [69] este o mai bună aproximare pentru structura vibrațiilor moleculelor diatomice. Așa cum se poate observa (v. Tab. 28) toate aceste potențiale necesită identificarea unei serii de constante necunoscute din observații experimentale, contante care sunt specifice substanței analizate. În plus, ele oferă soluții doar pentru cazuri particulare (molecule monoatomice sau diatomice), iar extinderea acestora la sisteme moleculare complexe ridică și alte probleme de aproximare.

Potențial	Formulă	Observații
Mie	$\Phi_{1,2}(r) = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \cdot \varepsilon \cdot \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right]$	$m > n$ $\sigma = r$ când $\Phi_{1,2} = 0$ $\varepsilon$ este o măsură energetică
Lenard-Jones	$V_{LJ}(r) = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$	$V_{LJ}(r) = \Phi_{1,2}(r)$ când $n = 12$ și $m = 6$
Morse	$V_M(r) = D_e \cdot \left(1 - e^{-a(r-r_e)}\right)^2$	$r_e$ distanța de echilibru; $D_e = V_M(\infty)$

Tab. 28. Potențialele Mie, Lenard-Jones și Morse

În Tab. 27 este dată expresia de definiție a variației de energie internă cu variația cantității de substanță, relație rezultată din modelul molecular de distribuție după energie în cadrul sistemelor închise ( $dE = TdS - pdV + \mu dN$ ). Așa cum se observă expresia de variație a energiei conține potențialul chimic sub forma gradientului modificării substanței. Este însă incomod să se exprime potențialele chimice ( $\mu$ ) pe baza variațiilor de energie internă ( $dE$ ) din simplul motiv că acestea din urmă ( $dE$ ) sunt în afara spațiului de observație. Mult mai comod este să se exprime potențialul chimic din alte funcții de stare a căror variație este obținută din

variațiile observate în mediul care înconjoară sistemul supus observației.

O altă observație cu privire la expresia de definiție a potențialului chimic ( $\mu_N$ ) așa cum este el dat de Tab. 27 referă diferențiala totală a acestuia ce intră în expresia energiei interne ( $\mu_N \cdot dN$ ) și anume este incomod să se măsoare variațiile potențialului chimic ( $\mu_N$ ) cu numărul de particule ( $N$ ), mult mai comod fiind măsurarea în raport cu variațiile numărului de moli ( $n$ ). În acest sens este utilă relația lui Avogadro:

$$N = n \cdot N_A \rightarrow \mu_N \cdot dN = \mu_N \cdot d(n \cdot N_A) = \mu_N \cdot N_A \cdot dn$$

Astfel se definește potențialul chimic din observații experimentale:

$$\mu = \mu_N^{\text{obs}} \cdot N_A$$

Introducând acum această nouă relație pentru potențialul chimic ( $\mu = \mu_N \cdot N_A$ ) în expresiile funcțiilor de stare date în Tab. 27 și efectuând calculele se obțin o serie de expresii ale variațiilor funcțiilor de stare ce țin seama de variațiile cantităților de substanță și/sau compoziție chimică (v. Tab. 29).

Definiție	Cu schimb de substanță sau modificări de natură chimică		
$dE = TdS - pdV + \mu_N dN$	$dE = TdS - pdV + \mu_N dN$	$dE = TdS - pdV + \mu dn$	
$H = E + pV$	$dH = dE + pdV + Vdp$	$dH = TdS + Vdp + \mu_N dN$	$dH = TdS + Vdp + \mu dn$
$A = E - TS$	$dA = dE - TdS - SdT$	$dA = -SdT - pdV + \mu_N dN$	$dA = -SdT - pdV + \mu dn$
$G = H - TS$	$dG = dE - pdV - Vdp - TdS - SdT$	$dG = -SdT + Vdp + \mu_N dN$	$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$

Tab. 29. Funcțiile de stare pentru modificări de compoziție chimică și/sau cantitate de substanță

Se observă în Tab. 29 că cea mai simplă modalitate de determinare a potențialului chimic este din entalpia liberă ( $G$ ) pentru simplul motiv că conține acei parametri de stare intensivi (presiune și temperatură) care pot fi cel mai ușor păstrați constanți în mediul în care au loc de obicei reacțiile chimice (stare gazoasă și stare lichidă). Astfel, rezultă expresia potențialului chimic din date experimentale:

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T=ct, p=ct}^{\text{exp}}$$

Relația de mai sus arată modul în care variază energia Gibbs a unui sistem la adăugarea de substanță. Astfel, pentru o substanță pură,  $G = n \cdot G_m$  ( $G_m =_{\text{def}} G/n$ ) și:

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T=ct, p=ct} = \left. \frac{\partial (n \cdot G_m)}{\partial n} \right|_{T=ct, p=ct} = \left. \frac{G_m \partial n + n \partial G_m}{\partial n} \right|_{T=ct, p=ct} = G_m \Big|_{T=ct, p=ct} + n \left. \frac{\partial G_m}{\partial n} \right|_{T=ct, p=ct} = G_m \Big|_{T=ct, p=ct} + n \cdot 0 = G_m \Big|_{T=ct, p=ct}$$

adică pentru substanțele pure potențialul chimic este același cu energia molară Gibbs ( $G_m$ ).

Dacă considerăm  $G = G(p, T)$  atunci ( $G$  funcție de stare):

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T=ct} dp + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p=ct} dT, \text{ și (din } dG = -SdT + Vdp): \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T=ct} = V, \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p=ct} = -S$$

Se poate evalua variația funcției  $G/T$  în raport cu temperatura la presiune constantă pe baza relației de definiție a entalpiei libere Gibbs obținându-se **ecuația Gibbs-Helmholtz**:

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right|_{p=ct} = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \cdot G \right) \right|_{p=ct} = \frac{1}{T} \cdot \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p=ct} + G \cdot \left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \right|_{p=ct} = -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T} \cdot \frac{G-H}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

Exprimând acum variația entalpiei libere și în funcție de variația în cantitatea de substanță (dn) pentru un sistem deschis în care avem un amestec binar (1,2), expresia lui dG este dată de:

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T=ct, n=ct} dp + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p=ct, n=ct} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{p=ct, T=ct} dn = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T=ct, n_1=ct, n_2=ct} dp + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p=ct, n_1=ct, n_2=ct} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial n_1} \right|_{p=ct, T=ct, n_2=ct} dn_1 + \left. \frac{\partial G}{\partial n_2} \right|_{p=ct, T=ct, n_1=ct} dn_2$$

Dacă se înlocuiesc valorile gradientilor:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2, \quad \mu_1 = \left. \frac{\partial G}{\partial n_1} \right|_{p=ct, T=ct, n_2=ct}, \quad \mu_2 = \left. \frac{\partial G}{\partial n_2} \right|_{p=ct, T=ct, n_1=ct}$$

iar pentru un sistem cu J componenți:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{1 \leq j \leq J} \mu_j dn_j$$

La presiune și temperatură constante:

$$dG_{p,T} = \sum_{j \in J} \mu_j dn_j \quad (\text{pentru } p = \text{constant și } T = \text{constant})$$

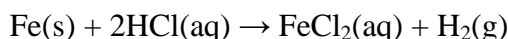
### Aplicații de calcul

**Ex.24.** Calculul lucrului de obținere a gazelor. Să se calculeze lucrul efectuat (w) prin reacția a 50g fier cu acid clorhidric: (a) într-un vas de volum fixat; (b) într-un vas deschis;

Rezolvare: se produce gaz (hidrogen). (a) volumul nu variază și w = 0.

(b) gazul acționează asupra presiunii atmosferice, deci dw = -p<sub>atm</sub>·dV; se poate neglija variația de volum în faza solidă și lichidă, deci dV = (dn)·RT/p<sub>atm</sub> unde dn numărul de moli de hidrogen.

Dacă se exprimă lucrul: dw = -p<sub>atm</sub>·(dn)·RT/p<sub>atm</sub> = -RT·dn. Reacția chimică este:



de unde rezultă numărul de moli de hidrogen: n(H<sub>2</sub>) = n(Fe) = 50g/(55.85g·mol<sup>-1</sup>) ≈ 0.895 moli H<sub>2</sub>.

Să presupunem că temperatura în vasul deschis variază aproximativ liniar cu cantitatea de hidrogen degajată: (T(x)-T<sub>1</sub>)/(T<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>) = x/n cu T(0) = T<sub>1</sub> = 25°C și T(n) = T<sub>2</sub> = 30°C. În acest caz lucrul efectuat este (R = 8.314 J/mol/K):

$$w = -\int_0^n RT(x)dx = -\int_0^n R \left( T_1 + \frac{x}{n}(T_2 - T_1) \right) dx = -RT_1 \cdot n - \frac{R(T_2 - T_1)}{n} \cdot \frac{n^2}{2} = -R \frac{T_2 + T_1}{2} n \cong -2.2 \text{ kJ}$$

adică sistemul efectuează un lucru de 2.2 kJ împotriva presiunii atmosferice. O primă 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, lucrul rămânând același. O a doua observație are legătură cu presupunerea linearității în variația

temperaturii. Fie o cinetică oarecare pentru reacția de mai sus. Pentru simplitate, fie această cinetică o cinetică de ordinul I în conținutul de Fier al mediului de reacție (ceea ce este consistent cu observațiile experimentale la temperatură ambiantă [<sup>70</sup>]):

$d[\text{Fe}]/dt = -k \cdot [\text{Fe}] \rightarrow d[\text{Fe}]/[\text{Fe}] = -k \cdot dt \rightarrow \ln([\text{Fe}]) = -k \cdot t + c \rightarrow [\text{Fe}] = e^{-k \cdot t + c}$ ;  $[\text{Fe}]_0 = e^c$ ;  $[\text{Fe}]_0 - [\text{Fe}] = e^c - e^{-k \cdot t} = e^c(1 - e^{-k \cdot t})$ ;  $[\text{Fe}]_0 - [\text{Fe}] = \Delta n_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{aq}}$ ;  $Q_{\text{Fe}} = \Delta n_{\text{Fe}} \cdot H_r = C_{p,\text{aq}} \cdot (T - T_1) \rightarrow T = T_1 + (e^c \cdot H_r / C_{p,\text{aq}} / V_{\text{aq}}) \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$  cu  $T_2 \approx T_\infty = T_1 + e^c \cdot H_r / C_{p,\text{aq}} / V_{\text{aq}} \rightarrow T_t = T_1 + (T_2 - T_1) \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$ .  $dn_{\text{Fe},t} = -dn_{\text{H}_2,t} = -d(V_{\text{aq}} \cdot e^c(1 - e^{-k \cdot t})) = -d(V_{\text{aq}} \cdot e^c) + d(V_{\text{aq}} \cdot e^c \cdot e^{-k \cdot t}) \approx -V_{\text{aq}} \cdot e^c \cdot k \cdot e^{-k \cdot t} \cdot dt \rightarrow n_{\text{H}_2,t} = n_\infty + V_{\text{aq}} \cdot e^c \cdot e^{-k \cdot t}$ ;  $n(\text{H}_2, t=0) = 0 = n_\infty + V_{\text{aq}} \cdot e^c \rightarrow V_{\text{aq}} \cdot e^c = -n_\infty \rightarrow n_{\text{H}_2,t} = n_\infty(1 - e^{-k \cdot t})$ ;  $n(\text{H}_2, t=\infty) = n_\infty = n \rightarrow n_{\text{H}_2,t} = n(1 - e^{-k \cdot t})$ . Exprimând termenul  $(1 - e^{-k \cdot t})$  din ambele ecuații:  $(T_t - T_1)/(T_2 - T_1) = (1 - e^{-k \cdot t}) = n_{\text{H}_2,t}/n \rightarrow T_t = T_1 + (T_2 - T_1) \cdot n_t/n$  sau fără a mai exprima variabila timp:  $T(x) = T_1 + (T_2 - T_1) \cdot x/n$  unde  $x$  variază de la 0 la  $n$ , ceea ce demonstrează linearitatea presupusă.

**Ex.25.** Să se calculeze lucrul de dilatare efectuat prin electroliza a 50g de apă într-un proces suficient de lent astfel încât temperatura rămâne relativ constantă, 25°C.

Rezolvare: se presupune că electroliza apei are ca efect producerea de hidrogen și oxigen conform reacției chimice:  $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{electroliză}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Exprimând lucrul mecanic:  $dw = -p_{\text{ext}} \cdot dV$  și presupunând că atât hidrogenul cât și oxigenul se formează lent așa încât se află la presiune egală cu cea exterioară:  $p_{\text{ext}} \cdot dV = dn \cdot RT$ , unde  $dn$  este fie variația de volum a oxigenului, fie a hidrogenului, fie suma celor două:  $dn(\text{H}_2) + dn(\text{O}_2) = -dn(\text{H}_2\text{O}) - dn(\text{H}_2\text{O})/2 = -(3/2) \cdot dn(\text{H}_2\text{O})$ . Trecând acum la diferențele finite:  $\Delta n(\text{H}_2 + \text{O}_2) = -(3/2) \cdot \Delta n(\text{H}_2\text{O}) = -(3/2) \cdot (0 - n(\text{H}_2\text{O})) = (3/2) \cdot (50/18)$  moli = 4.17 moli. Folosind relația stabilită la Ex.24,  $w = -R \cdot n \cdot (T + T)/2 = -(8.314 \text{ J/mol/K}) \cdot (4.17 \text{ mol}) \cdot (298 \text{ K}) = -10.3 \text{ kJ}$ .

**Ex.26.** O probă de 1 mol de vapori de apă este condensată reversibil. Să se calculeze creșterea de temperatură pentru acest proces considerat izolat termic. Rezolvare:

Fie un moment oarecare al condensării în care există  $n$  moli vapori și  $(1-n)$  moli lichid. Fie  $M = M(\text{H}_2\text{O})$  masa molară a apei (18 g/mol),  $\rho = \rho(\text{H}_2\text{O})$  densitatea apei ( $\rho(100^\circ\text{C}) \approx 0.96 \cdot \rho(4^\circ\text{C}) \approx 1 \text{ kg/dm}^3$ ) și  $p = p_{\text{vap}}$  presiunea vaporilor (considerați gaz ideal). Exprimăm volumul de lichid:  $V_{\text{liq}} = m_{\text{liq}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = (1-n) \cdot M/\rho$ ;  $V_{\text{gaz}} = n_{\text{vap}} \cdot R \cdot T/p_{\text{vap}} = n \cdot R \cdot T/p$ ;  $V = V_{\text{liq}} + V_{\text{gaz}} \rightarrow V(n) = (1-n) \cdot M/\rho + n \cdot R \cdot T/p$  și volumul variază liniar cu cantitatea de substanță rămasă de condensat. Densitatea apei în domeniul de temperatură  $[0..100]^\circ\text{C}$  este aproximată foarte bine ( $r^2_{\text{adj}} = 0.9999$ ,  $n = 11$ ) de o ecuație de forma:

$$\rho = 761(\pm 30) + 239(\pm 20)/(1 + (((T-273)/217(\pm 12))^2)) \text{ [g/dm}^3 \text{ la 1 atm]}$$

Condensarea unei cantități  $dn$  de vapori va produce o cantitate de căldură egală cu (reversibil):

$$dQ = dn \cdot \Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})$$

Pe intervalul de temperatură  $[0..350]^\circ\text{C}$  dependența  $\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})$  de temperatură este foarte bine aproximată de o funcție exponențială ( $r^2_{\text{adj}} = 0.998$ ,  $n = 18$ ). Dependența capacității calorice la

presiune constantă în fază lichidă este aproximată de o funcție pătratică ( $r^2_{adj} = 0.885$ ,  $n = 12$ ), însă cu variații minimale în funcție de temperatură pe domeniul  $[0..100]$  °C. În mod similar, dependența capacității calorice la presiune constantă în fază gazoasă este aproximată de o funcție pătratică ( $r^2_{adj} = 0.838$ ,  $n = 18$ ), însă cu din nou cu variații minimale în funcție de temperatură pe domeniul  $[100..250]$  °C.

$$\Delta H_{vap}(H_2O) = 49.5(\pm 0.4) - 5(\pm 1) \cdot e^{(T-273)/190(\pm 20)} \text{ [kJ/mol]}$$

$$C_p(H_2O, liq) = 4.178(\pm 0.005) + 1.4(\pm 0.3) \cdot 10^{-5} \cdot (T-46(\pm 3)-273)^2 \text{ [J/g/K la 1 atm]}$$

$$C_p(H_2O, vap) = 1.973(\pm 0.008) + 5(\pm 1) \cdot 10^{-6} \cdot (T-221(\pm 10)-273)^2 \text{ [J/g/K la 1 atm]}$$

Într-un sistem izolat, ecuația calorică la transformarea a dn vapori în apă se scrie în forma:

$$dQ = dn \cdot \Delta H_{vap}(H_2O) = n_{liq} \cdot C_p(H_2O, liq) \cdot dT + n_{gaz} \cdot C_p(H_2O, vap) \cdot dT$$

unde s-a făcut presupunerea că procesul variază suficient de lent astfel încât  $T_{gaz} = T_{liq}$  și  $dT_{gaz} = dT_{liq}$ . Făcând înlocuirile ( $M=18$  g/mol):

$$18 \cdot dn \cdot (49.5 - 5 \cdot e^{(T-273)/190}) = (1-n) \cdot (4.178 + 1.4 \cdot 10^{-5} \cdot (T-319)^2) \cdot dT + n \cdot (1.973 + 5 \cdot 10^{-6} \cdot (T-494)^2) \cdot dT$$

Ecuația de mai sus este o ecuație diferențială a cantității de vapori ( $n$ ) în funcție de temperatură în ipoteza că procesul evoluează izolat. Ea este rezolvabilă după impunerea condițiilor inițiale ( $T_{inițial} = 373$  K,  $n_{inițial} = 1$  mol;  $n_{final} = 0$ ). Rezolvarea analitică este aproape imposibilă, așa încât se poate recurge la o rezolvare numerică. Se definește un pas foarte mic pentru  $n$  (de exemplu  $1/1000$ ) și se exprimă sub formă de serii cele două variabile:

$i = 0..1000$ ;  $n_i = (1000-i)/1000$ ;  $dn_i = 1/1000$ ;  $dT_i = T_{i+1} - T_i$  când ecuația devine:

$$(891 - 90 \cdot \exp((T_i - 273)/190))/1000 = [(1-n_i) \cdot (4.178 + 1.4 \cdot 10^{-5} \cdot (T_i - 319)^2) + n_i \cdot (1.973 + 5 \cdot 10^{-6} \cdot (T_i - 494)^2)] \cdot (T_{i+1} - T_i)$$

$$T_{i+1} = T_i + \frac{891 - 90 \cdot e^{\frac{T_i - 273}{190}}}{(1 - n_i) \cdot (4.178 + 1.4 \cdot 10^{-5} \cdot (T_i - 319)^2) + n_i \cdot (1.973 + 5 \cdot 10^{-6} \cdot (T_i - 494)^2)} \cdot \frac{1}{1000}$$

Ecuația se poate implementa ușor în Excel când se obține graficul:

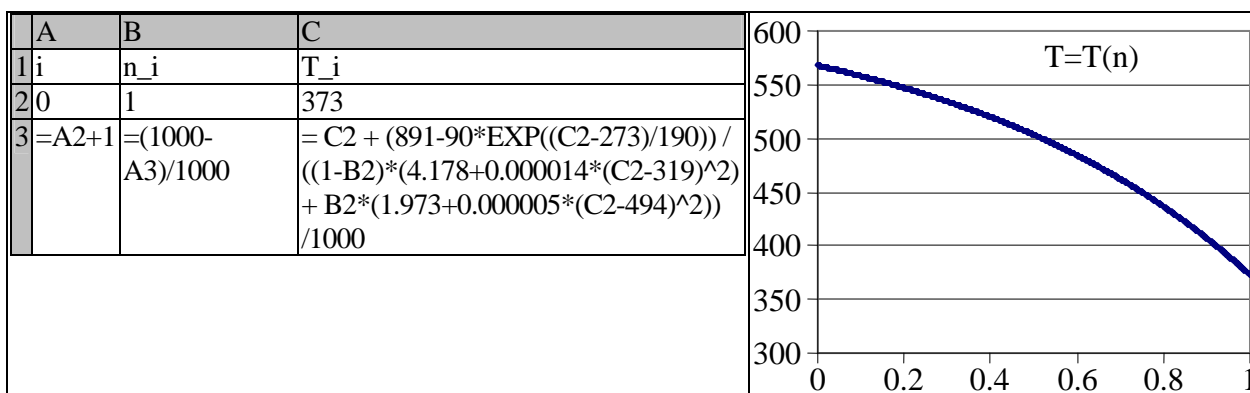


Fig. 54. Evoluția temperaturii la condensarea apei într-un sistem izolat

Este evident din reprezentarea din Fig. 54 că dacă sistemul ar fi izolat, condensarea apei s-ar putea produce doar prin creșterea presiunii. Astfel, se putea considera în ecuația calorică și lucrul mecanic efectuat împotriva gazului  $-p \cdot dV$  în care la rândul său variația de volum este o funcție de

presiune și temperatură:

$$V(n) = (1-n) \cdot M/\rho + n \cdot R \cdot T/p \rightarrow dV = -M/\rho \cdot dn + (1-n)M \cdot dp + (dn) \cdot (RT/p) + (nR/p) \cdot dT - (nRT/p^2) \cdot dp \rightarrow \\ p \cdot dV = -(M/\rho)p \cdot dn + (1-n)pM \cdot dp + (dn) \cdot (RT) + (nR) \cdot dT - (nRT/p) \cdot dp$$

Însă în acest caz evoluția sistemului este insuficient precizată, neexistând o lege după care să se varieze presiunea și avem două grade de libertate pentru evoluția sistemului - ar trebui să știm ecuația care leagă presiunea de echilibru vapori/apă în funcție de temperatură pe un domeniu suficient de larg, care să cuprindă cel puțin domeniul ilustrat în Fig. 54 - pentru că efectuarea de lucru asupra sistemului este așteptat să aducă o creștere suplimentară a temperaturii.

**Ex.27.** O probă de 1 mol de vapori de apă este condensată reversibil și izoterm. Să se exprime  $w$ ,  $Q$ ,  $\Delta E$  și  $\Delta H$  pentru acest proces. Se dă entalpia standard de vaporizare la 100 °C:  $\Delta H_{\text{vap, mol}} = 40 \text{ kJ/mol}$ .

Rezolvare: Se presupune că procesul are loc la 100°C în atmosferă, deci și  $p = p_{\text{atm}} = \text{constant}$ . În acest caz, căldura absorbită de mediu în urma procesului de condensare este egală cu entalpia de condensare:  $q(p=p_{\text{atm}}) = \Delta H_{\text{cond}} = -\Delta H_{\text{vap}} = -n \cdot \Delta H_{\text{vap, mol}} = -40 \text{ kJ}$ . Pe parcursul condensării volumul se micșorează la presiune constantă, și lucrul mecanic este:  $w(p=p_{\text{atm}}) = -p_{\text{atm}} \cdot \Delta V$  iar variația de volum este de la fază gazoasă ( $p \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T$ ) la fază lichidă  $V_2 = n \cdot M/\rho$ . Pentru 1 mol de vapori la 373 K volumul este:  $V_1 = (1 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J/mol/K}) \cdot 373 \text{ K} / (101325 \text{ N/m}^2) = 30.6 \text{ dm}^3$ . Pentru un mol de apă la 373 K volumul este:  $V_2 = (1 \text{ mol}) \cdot (18 \text{ g/mol}) / (958 \text{ g/dm}^3) = 0.02 \text{ dm}^3$ , neglijabil în raport cu  $V_1$ . Urmează că lucrul este:  $w = -p_{\text{atm}} \cdot (V_2 - V_1) = -(101325 \text{ N/m}^2) \cdot (30.6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) = 3.1 \text{ kJ}$ . Variația de energie internă rezultă din aplicarea principiului I  $\Delta E = Q + w = -40 \text{ kJ} + 3.1 \text{ kJ} = -36.9 \text{ kJ}$ .

**Ex.28.** O piesă de 1g de cupru este corodată lent în acid sulfuric. Calculați lucrul mecanic efectuat împotriva presiunii atmosferice în condiții ambiante ( $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 101325 \text{ N/m}^2$ ).

Rezolvare:  $w = -p \cdot \Delta V$ ;  $p \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot (t+273)$ ;  $\Delta n$  numărul de moli de gaz degajați. Reacția chimică este:  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$  deci numărul de moli de  $\text{SO}_2$  este egal cu numărul de moli de Cu:  $n(\text{SO}_2) = n(\text{Cu}) = 1/63.5 \text{ mol} \rightarrow p \cdot \Delta V = (1/63.5 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J/mol/K}) \cdot (293 \text{ K}) = 38.4 \text{ J} \rightarrow w = -38.4 \text{ J}$ .

**Ex.29.** Folosind datele experimentale cu privire la densitatea mercurului pe intervalul de temperatură  $[-10..40] \text{ }^\circ\text{C}$  din [71] se poate obține dependența densității mercurului de temperatură în forma  $\rho(T) = 14.31 - 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [g/cm}^3]$ . Folosind dependența capacității calorice de temperatură stabilită pentru mercur (v. Fig. 35) să se calculeze  $Q$ ,  $w$ ,  $\Delta E$  și  $\Delta H$  pentru o dilatare de la  $T_1 = 173 \text{ K}$  la  $T_2 = 373 \text{ K}$  la presiune constantă.

Rezolvare: pe intervalul de temperatură cerut mercurul realizează o tranziție de fază (solid-lichid la 234 K) însă se presupune că linearitatea observată în evoluția densității se păstrează. Se presupune că cantitatea de mercur rămâne aceeași. Se exprimă volumul în funcție de aceasta:

$$m = V \cdot \rho \rightarrow V = m/\rho ; \rho = \rho(T) \rightarrow V = V(T) = m/(14.31 - 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot T)$$

Lucrul de expansiune la presiune constantă este:

$$dw = -p \cdot dV \rightarrow w = -\int_{T_1}^{T_2} p dV = -p \cdot \int_{T_1}^{T_2} dV = -p \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dV}{dT} dT = -p \cdot m \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{d}{dT} \frac{1}{14.31 - 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot T} dT \rightarrow$$

$$w = -p \cdot (n \cdot M) \cdot \frac{1}{14.31 - 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot T} \Big|_{173}^{373} = -p \cdot n \cdot \left( 200.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \cdot \left( 0.0027 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{g}} \right) \rightarrow$$

$$p = 101325 \text{ N/m}^2, n = 1 \text{ mol} \rightarrow w = -(101325) \cdot (1) \cdot 5.4 \cdot 10^{-7} = -0.055 \text{ J sau } w = -0.055 \text{ J/(mol} \cdot \text{atm)}$$

La presiune constantă  $Q = \Delta H = n \cdot \int C_p dT$  și:

$$Q = 1 \cdot \int_{173}^{373} \frac{-129 + 37.1 \cdot T - 2.35 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 1.68 \cdot 10^{-5} \cdot T^3}{36.3 + T} = 5.53 \cdot 10^3 \text{ J sau } Q = 5.53 \text{ kJ/mol}$$

Variația de energie internă este practic aceeași cu căldura primită ( $w \ll Q$ ):  $\Delta E = 5.53 \text{ kJ/mol}$ .

O altă problemă care se ridică este confidența în rezultat. Este posibil de evaluat această confidență, atâta timp cât valorile coeficienților capacității calorice sunt exprimați la un risc de 5% de a fi în eroare. La un risc de 5% de a fi în eroare fiecare dintre coeficienți variază în domeniul specificat. Pentru a găsi (ecuația ar fi trebuit a fi însoțită de eroarea standard și de numărul de observații, care ar fi simplificat evaluarea; însă aici ecuația este implicată într-o altă ecuație care implică utilizarea ei pe un întreg domeniu, ceea ce face inutilizabilă eroarea standard având în vedere că eroarea nu este uniform distribuită pe axa temperaturii) variația căldurii în raport cu variația coeficienților trebuie făcut un calcul variațional și alese acele valori care fac funcția  $Q = Q(a, b, c, d, e)$  maximă când  $a, b, c, d$  și  $e$  variază liber pe domeniul specificat de riscul de 5% de a fi în eroare (v. Tab. 30).

$Q(a, b, c, d, e)$	a	b	c	d	e		La riscul de 5% de a fi în eroare
$Q = 5297$	-129	37.1	2.35	1.68	36.3		$Q = {}_{-807}^{+829} 5297$
$4490 \leq Q \leq 6126$	$\pm 19$	$\pm 1.5$	$\pm 0.54$	$\pm 0.52$	$\pm 4.2$	$\rightarrow$	

Tab. 30. Aplicație de utilizare a intervalelor de încredere în evaluarea căldurii din capacități calorice. Astfel valoarea lui  $Q$  la riscul de 5% de a fi în eroare se situează într-un interval asimetric chiar dacă valorile coeficienților au fost stabiliți la riscul de a fi în eroare de 5% astfel încât să fie simetrice.

**Ex.30.** Un gaz ideal suferă o transformare adiabatică dublându-și volumul. Calculați variația de energie internă și variația de temperatură.

Rezolvare: Energia internă a gazului ideal este egală cu energia sa cinetică  $E_C = J \cdot p \cdot V/2$ . Într-o transformare adiabatică  $Q = 0$  și  $\Delta E = Q + w$  se simplifică la  $\Delta E = w$  care scrisă diferențial este:

$$d(J \cdot p \cdot V/2) = -p \cdot dV \text{ sau } (J/2) \cdot (p \cdot dV + V \cdot dp) = -p \cdot dV \rightarrow (J+2) \cdot p \cdot dV + (J/2) \cdot V \cdot dp = 0. \text{ Împărțind cu } 2 \cdot p \cdot V: (J+2) \cdot (dV/V) + (J) \cdot (dp/p) = 0. \text{ Integrând: } (J+2) \cdot \ln(V) + J \cdot \ln(p) = C, C \text{ constantă. } \rightarrow V^{J+2} \cdot p^J = \text{constant} \rightarrow V_1^{J+2} \cdot p_1^J = V_2^{J+2} \cdot p_2^J. \text{ Exprimând } p_1 \text{ și } p_2 \text{ din } pV = nRT \rightarrow V_1^{J+2} \cdot (n_1 RT_1/V_1)^J = V_2^{J+2} \cdot (n_2 RT_2/V_2)^J \rightarrow V_1^2 \cdot T_1^J = V_2^2 \cdot T_2^J. \text{ Dacă } V_2 = 2V_1 \text{ atunci } T_1 = (2^J/4) \cdot T_2.$$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{T}{V} dV = -nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{V_1^{\frac{2}{J}} T_1}{V^{\frac{2}{J}}} \frac{1}{V} dV = -nR V_1^{\frac{2}{J}} T_1 \int_{V_1}^{V_2} V^{-1-\frac{2}{J}} dV \stackrel{J < \infty}{=} -nR V_1^{\frac{2}{J}} T_1 \left. \frac{V^{-\frac{2}{J}}}{-\frac{2}{J}} \right|_{V_1}^{V_2} \rightarrow$$

$$w = \frac{J}{2} nR V_1^{\frac{2}{J}} T_1 (V_2^{-\frac{2}{J}} - V_1^{-\frac{2}{J}}) = \frac{J}{2} nRT_1 \left( \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{2}{J}} - 1 \right) = \frac{J}{2} nRT_1 \left( 2^{-\frac{2}{J}} - 1 \right) = \frac{J}{2} nRT_1 \left( \frac{1}{\sqrt{4}} - 1 \right) = \Delta E$$

**Ex. 31.** Într-un experiment (reversibil) cu un gaz la presiune constantă s-a observat o creștere de temperatură de 2 K la un transfer de căldură de 50 J per mol de gaz. Calculați numărul componentelor energiei și capacitatea calorică la presiune constantă.

Rezolvare: Se pornește de la:  $dE = dQ - pdV$ ;  $H = E + pV \rightarrow dH = dE + pdV + Vdp = dQ - pdV + pdV + Vdp = dQ + Vdp$ . La presiune constantă ( $dp = 0$  și)  $dH = dQ$  și  $\Delta H = \Delta Q = 50$  J/mol. În plus, pentru o cantitate de substanță constantă,  $H = H(p,T)$  și  $dH = (\partial H/\partial T)_{p=ct} \cdot dT + (\partial H/\partial p)_{T=ct} \cdot dp$  și la presiune constantă ( $dp = 0$ ):  $dH_{p=ct} = (\partial H/\partial T)_{p=ct} \cdot dT = C_p \cdot dT$ . Pentru valori mici ale variațiilor (cum este cea de 2 K =  $\Delta T$ ) se poate trece la diferențe finite:  $\Delta H = C_p \cdot \Delta T \rightarrow C_p = \Delta H/\Delta T = 25$  (J/mol/K). Presupunând că gazul este ideal se poate evalua numărul componentelor energiei. Se pornește de la  $E = J \cdot p \cdot V/2$  și  $H = E + p \cdot V \rightarrow H = (J+2) \cdot p \cdot V/2$ . Se exprimă variația lui H când se folosește legea gazului ideal:

$$\Delta H = ((J+2)/2) \cdot \Delta(p \cdot V) = ((J+2)/2) \cdot \Delta(nRT) = ((J+2)/2) \cdot nR \cdot \Delta T \rightarrow (J+2)/2 = \Delta H/(nR\Delta T)$$

Efectuând calculele:  $(J+2)/2 = (50 \text{ J/mol})/(1 \text{ mol})/(8.314 \text{ J/mol/K})/(2 \text{ K}) = 3.007 \rightarrow J \approx 4$ .

**Ex.32.** O probă de 1 mol de He aflată la 273 K este dilatată adiabetic împotriva unei presiuni exterioare constante până când volumul crește de 3 ori. Să se calculeze Q, w,  $\Delta T$ ,  $\Delta E$  și  $\Delta H$ .

Rezolvare: procesul de dilatare nu se desfășoară cvasistatic, adică presiunea internă a gazului nu este în mod necesar egală cu presiunea exterioară sub care se desfășoară dilatarea. Putem să ne imaginăm un cilindru cu un piston aflat într-o cameră în care se află o anumită presiune. Într-un anumit moment pistonul este eliberat și în alt moment este oprit. Dacă presiunea din exteriorul cilindrului este mult mai mică decât presiunea din interior pe durata procesului presiunea este egală cu presiunea exterioară cilindrului, acesta împingând aerul din exterior la o presiune constantă egală cu presiunea acestuia. Neexistând un echilibru între mediul exterior și sistem, în fapt asupra peretelui de separare există două forțe (și două presiuni) diferite, care vor produce (în ipoteza că acesta evoluează liber) o accelerație a acestuia de la momentul inițial la cel final.

Lucrul mecanic efectuat este (prin definiția acestuia)  $dw = -p_{ext} \cdot dV$ , sau pentru variații finite ținând seama că presiunea exterioară nu variază semnificativ:  $w = -p_{ext} \cdot \Delta V$ . La schimb de căldură 0 (proces adiabetic) variația de energie internă este  $\Delta E = Q + w = 0 - p_{ext} \cdot \Delta V = -p_{ext} \cdot \Delta V$ . Pentru a putea rezolva problema trebuie să evaluăm și presiunea gazului din cilindru pe parcursul

transformării. În acest sens, este necesară o lege de transformare. În aproximația gazului ideal, legea de transformare este  $V^{J+2} \cdot p^J = \text{constant}$  (v. Ex. 30). Să presupunem cazul limită, și anume că pistonul este oprit când  $p_{\text{gaz}} = p_{\text{ext}} \rightarrow p_1^J \cdot V_1^{J+2} = p_{\text{ext}}^J \cdot (kV_1)^{J+2}$  (unde  $J = 3$  și  $k = 3$  în cazul Heliului care se dilată la triplul volumului, însă le păstrăm expresiile simbolice pentru generalitate). Urmează că  $p_1^J = p_{\text{ext}}^J \cdot k^{J+2}$ . Folosind  $V_1^2 \cdot T_1^J = V_2^2 \cdot T_2^J$  (v. Ex. 30)  $T_1^J = k^2 \cdot T_2^J \rightarrow T_2 = (1^J/k^2) \cdot T_1$  sau numeric  $T_2 = (1^3/9) \cdot 273 \text{ K} \approx 0.48 \cdot 273 \text{ K} \approx 131 \text{ K}$  și  $\Delta T = T_2 - T_1 = 131 \text{ K} - 273 \text{ K} = -142 \text{ K}$ . Să presupunem acum că presiunea exterioară este presiunea atmosferică  $p_{\text{ext}} = p_{\text{atm}} \rightarrow p_1^J = p_{\text{atm}}^J \cdot k^{J+2}$  sau numeric  $p_1 = (1 \text{ atm}) \cdot 3^{5/3} = 6.24 \text{ atm}$ . Ne folosim de legea gazului ideal pentru a afla volumul inițial:  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow V_1 = (1 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J/mol/K}) \cdot (273 \text{ K}) / (6.24 \cdot 101325 \text{ N/m}^2) = 3.59 \text{ dm}^3$ . Variația de entalpie nu o putem calcula din  $dH = (\partial H / \partial T)_{p=\text{ct}} \cdot dT$  întrucât doar  $p_{\text{ext}}$  este constantă. Eventual poate fi calculată din  $dH = (\partial H / \partial T)_{p=\text{ct}} \cdot dT + (\partial H / \partial p)_{T=\text{ct}} \cdot dp$  însă procesul în speță nu ne ajută, neavând vreuna din diferențiale nule. În schimb, putem folosi definiția entalpiei  $H = E + p \cdot V$  care în formă diferențială este:  $dH = dE + d(p \cdot V)$ . Nu este necesar să dezvoltăm diferențiala în această formă. Este suficient dacă înlocuim  $p \cdot V$  cu  $n \cdot R \cdot T \rightarrow dH = dE + nR \cdot dT$  iar pentru diferențe finite  $\Delta H = \Delta E + nR \cdot \Delta T$ . Folosind valorile numerice obținute anterior,  $\Delta E = -p_{\text{ext}} \cdot \Delta V = -(101325 \text{ N/m}^2) \cdot (3 \cdot 3.59 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 3.59 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) = -727.5 \text{ J}$ .  $\Delta H = \Delta E + nR \cdot \Delta T = (-727.5 \text{ J}) + (1 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J/mol/K}) \cdot (-142 \text{ K}) = (-727.5 \text{ J}) + (-1180.6 \text{ J}) = -1908.1 \text{ J} \approx 1.91 \text{ kJ}$ . Presupunând pistonul de o anumită masă  $m$  și secțiune  $S$  aflat în plan orizontal, putem obține și o ecuație de variație în timp a presiunii gazului din piston. Astfel, într-un moment oarecare din deplasarea pistonului asupra lui se exercită o forță egală cu diferența dintre forța exercitată de presiunea internă și cea externă (atmosferică):  $F = S \cdot (p - p_{\text{atm}})$  și o accelerație  $a = F/m = S \cdot (p - p_{\text{atm}})/m$ . În același timp, presiunea și volumul sunt legate de relația  $p^J \cdot V^{J+2} = p_1^J \cdot V_1^{J+2} = p_1^J \cdot (nRT_1/p_1)^{J+2} = (nRT_1)^{J+2}/p_1^2$ ;  $p_1^J = p_{\text{atm}}^J \cdot k^{J+2} \rightarrow p^J \cdot V^{J+2} = (nRT_1)^{J+2}/(p_{\text{atm}}^J \cdot k^{J+2})^{2/J} \rightarrow p^J = V^{-J-2} \cdot (nRT_1)^{J+2}/(p_{\text{atm}}^J \cdot k^{J+2})^{2/J}$ . Introducând expresia presiunii în relația  $a = S \cdot (p - p_{\text{atm}})/m$  și exprimând volumul în forma  $V = V_1 + S \cdot x$  și accelerația  $a = \partial^2 x / \partial t^2$  obținem o ecuație diferențială de ordinul 2. Pentru simplitate recurgem la exprimarea sa numerică:  $p^J \cdot V^{J+2} = p_1^J \cdot V_1^{J+2} = (nRT_1)^{J+2}/p_1^2 = ((1 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J/mol/K}) \cdot (273 \text{ K}))^5 / (6.24 \cdot 101325 \text{ N/m}^2)^2 \rightarrow$  (în unități SI):  $p^J \cdot V^{J+2} = 150682 \rightarrow p = (150682)^{1/3} \cdot V^{-5/3} \rightarrow p = 53.2 \cdot V^{-5/3} \rightarrow$

$$m \cdot \ddot{x} / S = 53.2(4 \cdot 10^{-3} + S \cdot x)^{-5/3} - 101325$$

Dacă  $m = 1 \text{ kg}$  și  $S = 10^{-2} \text{ m}^2 \rightarrow$

$$100 \cdot \ddot{x} = 53.2(4 \cdot 10^{-3} + 10^{-2} \cdot x)^{-5/3} - 101325 \rightarrow \ddot{x} = 0.532(4 \cdot 10^{-3} + 10^{-2} \cdot x)^{-5/3} - 1013.25$$

care la rândul său se poate rezolva pe calea ilustrată în Fig. 54. În absența disipării energiei sub formă de căldură este de așteptat ca mișcarea să fie una oscilatorie armonică. Într-adevăr, așa cum ilustrează figura următoare (v. Fig. 55).

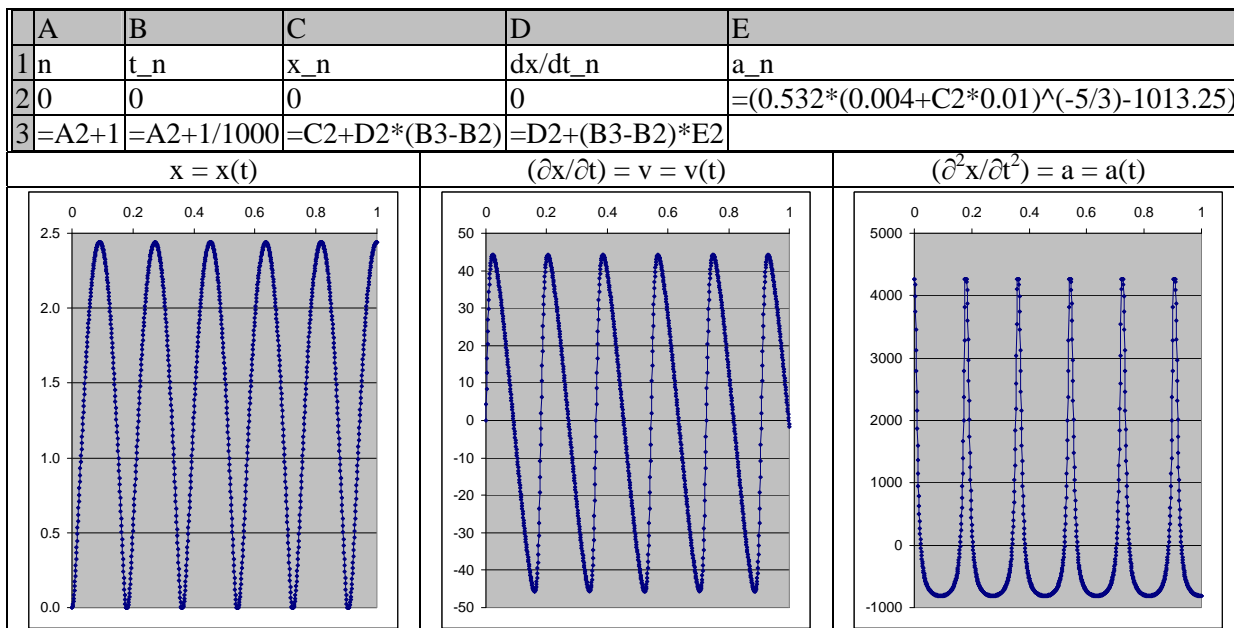


Fig. 55. Oscilațiile armonice ale pistonului în procesul adiabatic la presiune exterioară constantă

În Fig. 55 punctul în care presiunea gazului din cilindru egalează presiunea atmosferică sunt punctele în care accelerația asupra pistonului este nulă.

**Ex.33.** Știind că (v. Fig. 18) pe intervalul de temperatură [173..873] K numărul componentelor energiei interne pentru hidrogen este aproximat de relația:

$$J(T) = 4 + \frac{T}{890} + e^{\frac{32.97 - \frac{1671}{T} - 4.9 \cdot \ln(T)}{T}}$$

să se calculeze  $w$ ,  $Q$ ,  $\Delta E$  și  $\Delta H$  pentru o transformare adiabatică implicând 2 moli de hidrogen a căror temperatură inițială este de 872 K iar temperatura finală este de 4 ori mai mică.

Rezolvare: se exprimă energia cinetică internă în funcție de temperatură:  $E = J \cdot p \cdot V / 2 = J \cdot n \cdot R \cdot T / 2$ .

Se evaluează variația de energie internă:

$$\Delta E = \int_{E_1}^{E_2} dE = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial}{\partial T} \frac{J(T) \cdot n \cdot R \cdot T}{2} dT = \frac{nR}{2} T \cdot \left( 4 + \frac{T}{890} + e^{\frac{32.97 - \frac{1671}{T} - 4.9 \cdot \ln(T)}{T}} \right) \Bigg|_{T_1}^{T_2}$$

Folosirea valorilor numerice și evaluarea numerică conduce la:

$\Delta E = (2 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J/mol/K}) \cdot (-3.48 \cdot 10^3 \text{ K}) / 2 = -2.87 \cdot 10^4 \text{ J}$ . Folosind principiul I  $\Delta E = Q + w$ ;  $Q = 0$  (proces adiabatic)  $\rightarrow w = -2.87 \cdot 10^4 \text{ J}$ . Folosind definiția entalpiei  $H = E + p \cdot V = (J+2) \cdot p \cdot V / 2 = (J+2) \cdot n \cdot R \cdot T / 2 = E + n \cdot R \cdot T \rightarrow \Delta H = \Delta E + n \cdot R \cdot \Delta T$ . Evaluând numeric:

$\Delta H = (-2.87 \cdot 10^4 \text{ J}) + (2 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J/mol/K}) \cdot (-654 \text{ K}) = (-2.87 \cdot 10^4 \text{ J}) + (-1.09 \cdot 10^4 \text{ J}) = -39.5 \text{ kJ}$ .

**Ex.34.** Hexafluorura de molibden ( $\text{MoF}_6$ ) are căldura de vaporizare  $\Delta H_{\text{vap}} = 29 \text{ kJ/mol}$ . Calculați  $Q$ ,  $w$ ,  $\Delta H$  și  $\Delta E$  când 0.8 moli sunt vaporizați la 307 K și 760 mm Hg.

Rezolvare:  $\Delta E = Q + w$ ;  $\Delta H = \Delta E + \Delta(p \cdot V) = Q - \int p dV + \Delta(p \cdot V)$ . La presiune constantă  $\Delta H = Q - p \cdot \Delta V + p \cdot \Delta V = Q \rightarrow Q = \Delta H = n \cdot \Delta H_{\text{vap,m}} = (0.8 \text{ mol}) \cdot (29 \text{ kJ/mol}) = 23.2 \text{ kJ}$ . Volumul fazei lichide este mult mai mic decât volumul fazei gazoase, astfel încât lucrul mecanic efectuat este

efectuat de faza gazoasă împotriva presiunii externe; în aproximația gazului ideal:  $w = -p_{\text{atm}} \cdot \Delta V = -p_{\text{atm}} \cdot (V - 0) = -p_{\text{atm}} \cdot V = -n \cdot R \cdot T_{\text{atm}} = -(0.8 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J/mol/K}) \cdot (307 \text{ K}) \approx -2042 \text{ J} \approx -2.0 \text{ kJ}$ .

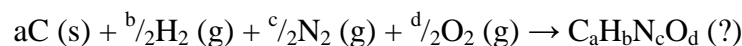
Variația de energie internă este:  $\Delta E = Q + w = 23.2 \text{ kJ} - 2.0 \text{ kJ} = 21.2 \text{ kJ}$ .

**Ex.35**. Reacția tipică de ardere completă a hidrocarburilor conținând azot și oxigen este dată de reacția:  $C_a H_b N_c O_d (?) + (a + \frac{b}{4} - \frac{d}{2}) O_2 (g) \rightarrow a CO_2 (g) + \frac{b}{2} H_2O (g/l) + \frac{c}{2} N_2 (g)$ . Din căldurile de formare ale substanțelor să se determine căldurile de combustie și conținutul energetic.

Rezolvare: căldurile de formare ale dioxidului de carbon și apei la 298.15 K (25°C) și 1 bar ( $10^5 \text{ N/m}^2$ ) sunt date în tabelul următor (căldurile de formare ale moleculelor homonucleare în starea de agregare naturală la condițiile standard de presiune și temperatură este aleasă convențional 0):

Reacție de formare din elemente	Căldură molară de formare
$C (s) + O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g)$	$\Delta H_f(CO_2) = -393.5 \text{ kJ/mol}$
$H_2 (g) + \frac{1}{2} O_2 (g) \rightarrow H_2O (g)$	$\Delta H_f(H_2O_{(g)}) = -241.8 \text{ kJ/mol}$
$H_2 (g) + \frac{1}{2} O_2 (g) \rightarrow H_2O (l)$	$\Delta H_f(H_2O_{(l)}) = -285.8 \text{ kJ/mol}$
$H_2O (l) \rightarrow H_2O (g)$	$\Delta H_{\text{vap}}(H_2O) = 44 \text{ kJ/mol}$

Reacția de formare din elemente pentru  $C_a H_b N_c O_d$  este:



astfel încât următorul tabel redă calculul bilanțului de masă pentru fiecare element:

Ecuatie	Coeficient	Reacție	Căldură
1	1	$aC + \frac{b}{2} H_2 + \frac{c}{2} N_2 + \frac{d}{2} O_2 \rightarrow C_a H_b N_c O_d$	$\Delta H_f(C_a H_b N_c O_d)$
2	a	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_f(CO_2)$
3	$\frac{b}{2}$	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	$\Delta H_f(H_2O)$
4	1	$C_a H_b N_c O_d + (a + \frac{b}{4} - \frac{d}{2}) O_2 \rightarrow a CO_2 + \frac{b}{2} H_2O + \frac{c}{2} N_2$	$\Delta H_c(C_a H_b N_c O_d)$
4+1	1	$aC + \frac{b}{2} H_2 + \frac{c}{2} N_2 + \frac{d}{2} O_2 + (a + \frac{b}{4} - \frac{d}{2}) O_2 \rightarrow a CO_2 + \frac{b}{2} H_2O + \frac{c}{2} N_2$	$\Delta H_{c/a}(C_a H_b N_c O_d) + \Delta H_f(C_a H_b N_c O_d) = a \cdot \Delta H_f(CO_2) + \frac{b}{2} \cdot \Delta H_f(H_2O)$

Entalpia procesului de combustie este așadar dată de relația:

$$\Delta H_c(C_a H_b N_c O_d) = a \cdot \Delta H_f(CO_2) + \frac{b}{2} \cdot \Delta H_f(H_2O) - \Delta H_f(C_a H_b N_c O_d)$$

Există două moduri de exprimare a căldurii de combustie: căldura netă de ardere,  $Q_a$  (în care apa rămâne în stare gazoasă), și căldura brută de combustie,  $Q_c$  (în care apa este transformată la stare lichidă, starea sa naturală în condițiile de presiune și temperatură standard). În ambele cazuri, căldura este considerată valoarea cu semn schimbat a entalpiei (căldura de combustie / ardere fiind astfel căldura eliberată în proces):  $Q_a = -\Delta H_a$ ;  $Q_c = -\Delta H_c$ . Așa cum se vede în tabelul de mai jos, există diferențe de 5-10% între cele două călduri. Conținutul energetic se exprimă din căldura brută de combustie ( $Q_c$ ) în unități de masă ( $E_c = Q_c/M$ ).

În tabelul următor sunt redate astfel entalpia de formare ( $\Delta H_f$ , exprimată în kJ/mol), entalpia de combustie ( $\Delta H_c$ , exprimată în kJ/mol), masa molară ( $M$ , exprimată în g/mol), și conținutul energetic ( $E_c$ , exprimat în MJ/kg) pentru o serie de substanțe combustibile. Din acestea se pot calcula căldura de combustie ( $Q_c = -\Delta H_c$ ), entalpia de ardere ( $\Delta H_a$ , exprimată în kJ/mol), și respectiv căldura de ardere ( $Q_a = -\Delta H_a$ ).

Substanță	Denumire	$-\Delta H_f$	Reacție de combustie	a	$b/2$	$-\Delta H_c$	M	$E_c$
C	grafit	0.0	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	1	0	393.5	12.0	32.8
CO	monoxid de carbon	110.5	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	1	0	283.0	28.0	10.1
H <sub>2</sub>	hidrogen	0.0	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	0	1	285.8	2.0	142.9
CH <sub>4</sub>	metan	74.3	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	1	2	890.8	16.0	55.7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	acetilenă	-228.3	$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$	2	1	1301.1	26.0	50.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	etilenă	-52.6	$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	2	2	1411.2	28.1	50.2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	etan	83.7	$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	2	3	1560.7	30.1	51.9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	propilenă	-20.1	$C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	3	3	2058.0	42.1	48.9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ciclopropan	-53.4	$C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	3	3	2091.3	42.1	49.7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	propan	104.5	$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	3	4	2219.2	44.1	50.3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	butan	125.4	$C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$	4	5	2877.6	58.1	49.5
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	pentan	173.3	$C_5H_{12} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O$	5	6	3509.0	72.1	48.7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzen	-49.2	$C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	6	3	3267.6	78.1	41.8
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	ciclohexan	156.2	$C_6H_{12} + 8O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	6	6	3919.6	84.2	46.6
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	hexan	198.4	$C_6H_{14} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O$	6	7	4163.2	86.2	48.3
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	toluen	-12.6	$C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$	7	4	3910.3	92.1	42.5
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	heptan	223.9	$C_7H_{16} + 15O_2 \rightarrow 7CO_2 + 8H_2O$	7	8	4817.0	100.2	48.1
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	naftalină	-78.1	$C_{10}H_8 + 14O_2 \rightarrow 10CO_2 + 4H_2O$	10	4	5156.3	128.2	40.2
CH <sub>3</sub> OH	metanol	239.0	$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	1	2	726.1	32.0	22.7
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	etanol	277.6	$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	2	3	1366.8	46.1	29.6
O(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	dimetil eter	184.0	$C_2H_6O + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	2	3	1460.4	46.1	31.7
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	propanol	302.4	$C_3H_8O + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	3	4	2021.3	60.1	33.6
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	dietil eter	279.1	$C_4H_{10}O + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$	4	5	2723.9	74.1	36.8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	fenol	164.9	$C_6H_5OH + 7O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	6	3	3053.5	94.1	32.4
OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	acetona	248.0	$C_3H_6O + 4O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	3	3	1789.9	58.1	30.8
HCOOH	acid formic	424.7	$CH_2O_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	1	1	254.6	46.0	5.5
CH <sub>3</sub> COOH	acid acetic	484.4	$C_2H_4O_2 + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	2	2	874.2	60.1	14.5
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	acetat de metil	445.7	$C_3H_6O_2 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	3	3	1592.2	74.1	21.5
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	acetat de etil	479.1	$C_4H_8O_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$	4	4	2238.1	88.1	25.4
CH <sub>3</sub> COOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	acid benzoic	1063.0	$C_7H_6O_2 + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 7CO_2 + 3H_2O$	8	4	3228.2	136.1	23.7
HCN	acid cianhidric	-135.1	$CHN + \frac{5}{4}O_2 \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}N_2$	1	$\frac{1}{2}$	671.5	27.0	24.9
OC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	uree	332.4	$CH_4N_2O + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + N_2$	1	2	632.7	60.1	10.5
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	metilamină	1381.0	$CH_5N + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + \frac{5}{2}H_2O + \frac{1}{2}N_2$	3	$\frac{9}{2}$	1085.6	59.1	18.4
H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	anilină	-31.5	$C_6H_7N + \frac{31}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + \frac{7}{2}H_2O + \frac{1}{2}N_2$	6	$\frac{7}{2}$	3392.8	93.1	36.4

$\Delta H_c(C_aH_bN_cO_d) = a \cdot \Delta H_f(CO_2) + \frac{b}{2} \cdot \Delta H_f(H_2O) - \Delta H_f(C_aH_bN_cO_d)$ ;  $\Delta H_a = \Delta H_c - b \cdot \Delta H_{vap}(H_2O)$

Ex.36. Următorul tabel conține valorile entalpiilor de formare, topire și vaporizare ale unei serii de compuși aromatici obținute din prelucrarea datelor disponibile în [72].

Substanța	Formula	M	$\Delta H_f(298K)$	$T_t$	$\Delta H_t(T_t)$	$\Delta H_f(298K)$	$T_v$	$\Delta H_v(T)$
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.1	49.0	279	9.9	10.5	353	50.6 - 5.6·T/100
Toluen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.1	12.0	178	6.6	9.9	384	56.2 - 6.1·T/100
Indan	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118.2	11.7	222	8.6	11.4	450	70.8 - 7.0·T/100
Naftalină	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.2	78.0	353	19.1	16.9	491	75.7 - 6.6·T/100
Acenaften	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.2	72.0	367	21.5	18.4	551	86.3 - 6.8·T/100
Bifenil	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.2	98.2	343	18.6	16.6	527	84.6 - 6.8·T/100
Fluorenă	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.2	90.2	388	19.6	15.3	568	94.2 - 7.5·T/100
Difenilmetan	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168.2	97.1	298	19.0	19.0	536	91.7 - 8.0·T/100
Antracen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.2	127.5	454	29.4	19.7	614	105.2 - 8.5·T/100

La arderea (completă) a oricăruia dintre substanțele de mai sus se formează dioxid de carbon și apă conform reacției:  $C_aH_b + (a + \frac{b}{4})O_2(g) \rightarrow aCO_2(g) + \frac{b}{2}H_2O$ . Să se exprime o formulă de calcul pentru constanta calorimetrului în funcție de variația de temperatură observată

pentru arderea unei substanțe din tabelul de mai sus.

Rezolvare:  $\Delta U = Q + w = Q - p \cdot \Delta V = Q - \Delta n \cdot R \cdot T$ ;  $H = U + p \cdot V \rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V) = \Delta U + p \cdot \Delta V + V \cdot \Delta p = Q - p \cdot \Delta V + p \cdot \Delta V + V \cdot \Delta p = Q + \Delta n \cdot R \cdot T \rightarrow Q = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$ . Pentru o cantitate de substanță oarecare:  $Q = n \cdot (\Delta H_c - (\Delta n/n) \cdot R \cdot T)$ . Variația de temperatură observată este proporțională cu capacitatea calorică (sau constanta) calorimetrului:  $|Q| = C \cdot \Delta T$ .

Pentru reacția care se desfășoară în calorimetru apa care se formează este reținută în interior și trece în stare lichidă înainte ca să fie observată variația de temperatură, astfel încât reacția se scrie:  $C_a H_b + (a + b/4) O_2 (g) \rightarrow a CO_2 (g) + b/2 H_2O (l)$  și variația relativă (la  $C_a H_b$ ) a numărului de moli de gaz este:  $\Delta n/n = (a) - (a+b/4) = -b/4$ . Considerând că calorimetrul este operat în condiții standard ( $T = 298K$ ), exprimăm căldura de combustie din căldura de formare:

$\Delta H_c(C_a H_b) = a \cdot \Delta H_f(CO_2) + b/2 \cdot \Delta H_f(H_2O) - \Delta H_f(C_a H_b) = -(393.5 \cdot a + 285.8 \cdot b/2 + \Delta H_f(C_a H_b)) \rightarrow Q = -n(a \cdot 393.5 + b \cdot 142.9 + \Delta H_f(C_a H_b) + bRT/4) \rightarrow C = n(a \cdot 393.5 + b \cdot 142.9 + \Delta H_f(C_a H_b) + bRT/4)/\Delta T$   
 Ținând cont că capacitatea calorică molară a celor mai multe metale este de aproximativ  $3R = 26$  J/mol/K [<sup>73</sup>] și presupunând că calorimetrul este făcut din 2 moli de metal, atunci numărul de moli de substanță arsă care produce o anumită creștere de temperatură  $\Delta T$  este:

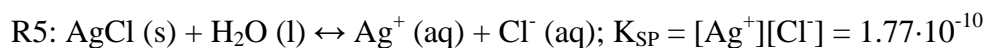
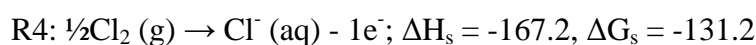
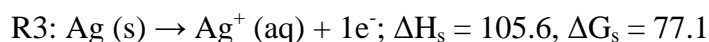
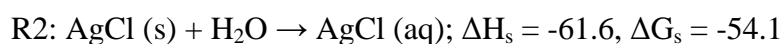
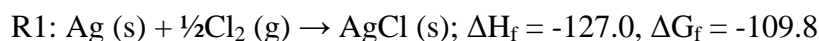
$$n = \frac{2 \cdot (3R) \cdot \Delta T}{a \cdot 393.5 + b \cdot 142.9 + \Delta H_f + b \cdot RT / 4}$$

Următorul tabel listează valorile calculate ale cantității de substanță:

Substanța	Formula	$\Delta H_f(298K)$	a	b	n (milimoli)	m (grame)
Benzen	$C_6H_6$	49.0	6	6	7.1	0.56
Toluen	$C_7H_8$	12.0	7	8	5.6	0.52
Indan	$C_9H_{10}$	11.7	9	10	4.5	0.53
Naftalină	$C_{10}H_8$	78.0	10	8	4.9	0.63
Acenaften	$C_{12}H_{10}$	72.0	12	10	4.0	0.62
Bifenil	$C_{12}H_{10}$	98.2	12	10	4.0	0.62
Fluorenă	$C_{13}H_{10}$	90.2	13	10	3.9	0.64
Difenilmetan	$C_{13}H_{12}$	97.1	13	12	3.5	0.58
Antracen	$C_{14}H_{10}$	127.5	14	10	3.8	0.67

**Ex.37.** Să se calculeze entalpia standard de dizolvare a clorurii de argint în apă din entalpiile de formare ale clorurii de argint și de formare a ionilor în soluție.

Se dau (în kJ/mol):



Rezolvare: Se scriu desfășurate reacțiile R1-R4 de mai sus. Prin definiție, entalpia de dizolvare este entalpia asociată reacției R5. Pentru a ușura procedura de analiză, s-au numerotat și

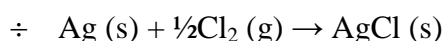
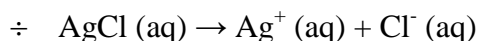
entalpiile asociate reacțiilor:

Reacție (R)	Reactanți	→	Prođuși	$\Delta H$	$\Delta G$
1	Ag (s) + $\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> (g)	→	AgCl (s)	$\Delta H_1$	$\Delta G_1$
2	AgCl (s) + H <sub>2</sub> O (l)	→	AgCl (aq)	$\Delta H_2$	$\Delta G_2$
3	Ag (s) + H <sub>2</sub> O (l)	→	Ag <sup>+</sup> (aq) + 1e <sup>-</sup>	$\Delta H_3$	$\Delta G_3$
4	$\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O (l)	→	Cl <sup>-</sup> (aq) - 1e <sup>-</sup>	$\Delta H_4$	$\Delta G_4$
3 + 4	Ag (s) + $\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O (l)	→	Ag <sup>+</sup> (aq) + Cl <sup>-</sup> (aq)	$\Delta H_3 + \Delta H_4$	$\Delta G_3 + \Delta G_4$
3 + 4 - 1	AgCl (s) + H <sub>2</sub> O (l)	→	Ag <sup>+</sup> (aq) + Cl <sup>-</sup> (aq)	$\Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1$	$\Delta G_3 + \Delta G_4 - \Delta G_1$
3 + 4 - 2	Ag(s) + $\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> (g) + AgCl(aq)	→	Ag <sup>+</sup> (aq) + Cl <sup>-</sup> (aq) + AgCl(s)	$\Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_2$	$\Delta G_3 + \Delta G_4 - \Delta G_2$
3 + 4 - 1 - 2	AgCl (aq)	→	Ag <sup>+</sup> (aq) + Cl <sup>-</sup> (aq)	$\Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1 - \Delta H_2$	$\Delta G_3 + \Delta G_4 - \Delta G_1 - \Delta G_2$
1 + 2	Ag (s) + $\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O (l)	→	AgCl (aq)	$\Delta H_1 + \Delta H_2$	$\Delta G_1 + \Delta G_2$

Din tabelul de mai sus, se observă că reacția cerută este R5 = R3 + R4 - R1. Efectuând calculele se obține:

Reacție	Reactanți	→	Prođuși	$\Delta H$	$\Delta G$
1	Ag (s) + $\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> (g)	→	AgCl (s)	$\Delta H_1 = -127.0$	$\Delta G_1 = -109.8$
2	AgCl (s) + H <sub>2</sub> O (l)	→	AgCl (aq)	$\Delta H_2 = -61.6$	$\Delta G_2 = -54.1$
3	Ag (s) + H <sub>2</sub> O (l)	→	Ag <sup>+</sup> (aq) + 1e <sup>-</sup>	$\Delta H_3 = 105.6$	$\Delta G_3 = 77.1$
4	$\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O (l)	→	Cl <sup>-</sup> (aq) - 1e <sup>-</sup>	$\Delta H_4 = -167.2$	$\Delta G_4 = -131.2$
3 + 4	Ag (s) + $\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O (l)	→	Ag <sup>+</sup> (aq) + Cl <sup>-</sup> (aq)	-61.6	-54.1
3 + 4 - 1	AgCl (s) + H <sub>2</sub> O (l)	→	Ag <sup>+</sup> (aq) + Cl <sup>-</sup> (aq)	65.4	55.7
3 + 4 - 2	Ag (s) + $\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> (g) + AgCl (aq)	→	Ag <sup>+</sup> (aq) + Cl <sup>-</sup> (aq) + AgCl (s)	0	0
3 + 4 - 1 - 2	AgCl (aq)	→	Ag <sup>+</sup> (aq) + Cl <sup>-</sup> (aq)	127	109.8
1 + 2	Ag (s) + $\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O (l)	→	AgCl (aq)	-188	-163.9

În tabelul de mai sus se observă că  $\Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_2$  și respectiv  $\Delta G_3 + \Delta G_4 = \Delta G_2$ , ceea ce exprimă faptul că entalpia de formare este aceeași indiferent de mediul în care se desfășoară (este intrinsecă substanțelor participante la reacție). În acest sens, de fapt în reacția R3 + R4 - R2 avem două reacții de formare opuse:

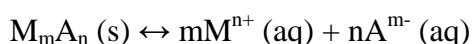


În ceea ce privește constanta de disociere (sau produsul de solubilitate)  $K_{SP}$ , acesta este legat de entalpia liberă prin intermediul relației:

$$K_{SP} = e^{-\Delta G/(RT)}$$

Într-adevăr,  $\ln(K_{SP}) = \ln(1.77 \cdot 10^{-10}) = -22.455 \rightarrow \Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K_{SP}) = 22.455 \cdot 8.314 \cdot 298.15 = 55662 \text{ (J/mol)} \approx 55.7 \text{ kJ/mol}$ , în concordanță cu valoarea calculată mai sus ( $\Delta G_3 + \Delta G_4 - \Delta G_1 = 55.7 \text{ kJ/mol}$ ).

În general pentru o ecuație de disociere de forma:



constantă de disociere definită ca  $K_{SP} = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$  se obține din  $\ln(K_{SP}) = -\Delta G/(RT)$  unde  $\Delta G$  este energia Gibbs a transformării [74, 75]:

$$\Delta G = m \cdot \Delta G_f(M^{n+}, \text{aq}) + n \cdot \Delta G_f(A^{m-}, \text{aq}) - \Delta G_f(M_m A_n, \text{s})$$

**Ex.38.** În lucrarea [76] este dată valoarea de 714.4 kJ/mol pentru căldura de formare a diamantului ( $\Delta H_f$ ) în timp ce valoarea de referință este de 1.9 kJ/mol [77]. Să se explice situația

creată și să se calculeze căldura de combustie a diamantului știind că căldura de combustie a grafitului este de 393.5 kJ/mol.

Rezolvare: Inconsistența remarcată mai sus este doar o problemă de raportare. Fie o reacție de tipul  $C \rightarrow \frac{1}{n}C_n$ . Dacă ne referim la "C" atunci  $\Delta H_f("C", "diamant") = 1.9$  kJ/mol. Dacă în schimb ne referim la " $C_n$ " atunci  $\Delta H_f("C_n", "diamant") = 1.9 \cdot n$  kJ/mol. În fapt, din această ultimă relație se poate obține valoarea lui n care să pună în acord cele două raportări, și anume numărul de atomi ce intră în componența celulei elementare a diamantului considerată în lucrarea menționată. Un calcul simplu arată că  $n = 714.4/1.9 = 376 = 2^3 \cdot 47$  atomi. Restul exercițiului urmează raționamentul:

÷ R1 - Combustia grafitului:  $C$  (grafit) +  $O_2 \rightarrow CO_2$ ,  $\Delta H_c(\text{Grafit}) = -Q_c(\text{Grafit}) = -393.5$  kJ/mol

÷ R2 - Combustia diamantului:  $C$  (diamant) +  $O_2 \rightarrow CO_2$ ,  $\Delta H_c(\text{Diamant}) = -Q_c(\text{Diamant}) = x$

÷ R3 - Formarea grafitului:  $C$  (grafit)  $\rightarrow C$  (grafit),  $\Delta H_f = 0$  kJ/mol

÷ R4 - Formarea diamantului:  $C$  (grafit)  $\rightarrow C$  (diamant),  $\Delta H_f(\text{Diamant}) = 1.9$  kJ/mol

÷ R1 - R2 = R4:  $C$  (grafit) +  $O_2 + CO_2 \rightarrow C$  (diamant) +  $O_2 + CO_2$ ,  $\Delta H = -393.5 - x = 1.9$

$\rightarrow x = -393.5$  kJ/mol -  $1.9$  kJ/mol =  $-395.4$  kJ/mol  $\rightarrow Q_c(\text{Diamant}) = 395.4$  kJ/mol.

**Ex.39.** Să se determine x și y din tabelul de mai jos.

Nr	Reacție	Entalpie ( $\Delta H$ , kJ/mol)
R1	$Mg(s) + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MgO(s)$	-601.6
R2	$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$	-92.3
R3	$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	-285.8
R4	$HCl(g) + H_2O(l) \rightarrow HCl(aq)$	-167.2
R5	$Mg(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$	x
R6	$MgO(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)$	y
R7	$Mg(s) + Cl_2(g) \rightarrow MgCl_2(s)$	-641.8
R8	$MgCl_2(s) + H_2O(l) \rightarrow MgCl_2(aq)$	-801.2

Rezolvare: Se adună și se scad reacțiile împreună cu entalpiile până când se ajunge la rezultatul urmărit. Se poate aplica următoarea secvență:

Pas	Operație	Reacție	$\Delta H$
P1	"R7+R8"	$Mg(s) + Cl_2(g) \rightarrow MgCl_2(aq)$	-1443.0
P2	"R2+R4"	$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HCl(aq)$	-259.5
P3	"2·P2"	$H_2(g) + Cl_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HCl(aq)$	-519.0
P4	"P1-P3"	$Mg(s) + Cl_2(g) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g) + Cl_2(g) + H_2O(l)$	-924.0
<b>P4</b>	<b>"P1-P3"</b>	<b><math>Mg(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)</math></b>	<b>-924.0</b>
P5	"P4-R1"	$Mg(s) + 2HCl(aq) + MgO(s) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g) + Mg(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$	-322.4
P5	"P4-R1"	$2HCl(aq) + MgO(s) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	-322.4
P6	"P5+R3"	$2HCl(aq) + MgO(s) + H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) + H_2O(l)$	-608.2
<b>P6</b>	<b>"P5+R3"</b>	<b><math>MgO(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)</math></b>	<b>-608.2</b>

**Ex.40.** Pentru reacția  $2C_6H_7N(s) + 31O_2(g) \rightarrow 12CO_2(g) + 7H_2O(g) + N_2(g)$ ,  $\Delta H_r = -6477.6$  kJ/mol. Să se calculeze  $\Delta E_r$ .

Rezolvare: reacția este o reacție de ardere. Dacă  $H = E + p \cdot V$  atunci  $\Delta H_r = \Delta E_r + \Delta(p \cdot V) = \Delta E_r + \Delta(n \cdot R \cdot T) \approx \Delta E_r + (\Delta n) \cdot R \cdot T \rightarrow \Delta E_r = \Delta H_r - (\Delta n) \cdot R \cdot T$ .

Variația numărului de moli referă gazele, deci  $\Delta n = 12 + 7 + 1 - 31 = -11 \rightarrow \Delta E_r = (-6477.6 \text{ kJ/mol}) - (11 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J/mol/K}) \cdot (298 \text{ K}) = -6477.6 \text{ kJ/mol} - 27.25 \text{ kJ/mol} = -6504.9 \text{ kJ/mol}$ .

**Ex.41.** Pentru a calcula entalpiile (și variațiile acestora) la presiune constantă la alte temperaturi decât temperatura standard (298 K) este utilă ecuația propusă de Shomate <sup>[78]</sup> pentru care există deja catalogate valorile constantelor implicate pentru o serie de substanțe <sup>[79]</sup>. Să se calculeze  $\Delta H_r$  și  $\Delta E_r$  pentru hidrogenarea acetilenei (etinei) la etenă și respectiv etan din entalpiile de combustie și datele din literatură.

Rezolvare: Trebuie să se țină seama de temperaturile de fierbere pentru evaluarea variațiilor în energie. Astfel reacțiile implicate sunt:

Nr	Reacție	$\Delta H(298K)$
R1	$C_2H_2 + 5/2 O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$	-1301.1
R2	$C_2H_4 + 6/2 O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	-1411.2
R3	$C_2H_6 + 7/2 O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	-1560.7
R4	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	x
R5	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	y
R6	$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$	z
R7	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393.5
R8	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O (g)$	-241.8
R9	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O (l)$	-285.8

Temperaturile de fierbere ale substanțelor sunt:

Substanța	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C
T <sub>f</sub> (K)	20.3	90.2	90.4	169.5	184.6	216.6	373	4300

Pentru a evita complicațiile legate de intervalele de temperatură (foarte multe) se alege să se obțină întâi x, y și z la T = 298 K, caz în care R9 are prevalență în fața lui R8. Reconstrucția R4, R5 și R6 se face pe următoarea cale:

Operație	Reacție	$\Delta H(298K)$
R1-R2	$C_2H_2 + 5/2 O_2 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + H_2O + C_2H_4 + 6/2 O_2$	110.1
R1-R2	$C_2H_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4 + 1/2 O_2$	110.1
R1-R2+R9	$C_2H_2 + H_2O + H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow C_2H_4 + 1/2 O_2 + H_2O$	-175.7
R1-R2+R9	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	x = -175.7
R2-R3+R9	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	y = -395.9
R1-R3+2R9	$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$	z = -571.6

Mai rămân de exprimat variațiile de energie și entalpie pentru reacțiile R4, R5 și R6 în funcție de temperatură. Lista temperaturilor de fierbere se simplifică la:

Substanța	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
T <sub>f</sub> (K)	20.3	90.4	169.5	184.6

cea ce arată că pentru un interval suficient de larg de temperatură (de la 184.6 K) toate sunt în stare de agregare gazoasă. În acest caz, calculul variațiilor de volum este simplu (din variațiile de cantitate de substanță). În următorul tabel sunt date rezultatele calculelor obținute până în acest moment al analizei:

Nr	Reacție	$\Delta H(298K)$	$\Delta n/n$	$\Delta H(T), T > 184.6$
R4	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	-175.7	-1	...
R5	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	-395.9	-1	...
R6	$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$	-571.6	-2	...

Din literatură trebuie acum să obținem expresiile pentru variațiile de entalpie la o anumită temperatură în raport cu variațiile de entalpie la temperatura standard (298 K). Ecuatiile propuse de Shomate sunt ( $t = T/1000$ ):  $C_p = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + E \cdot t^{-2}$ ,

$$H(T) - H(298) = A \cdot t + B \cdot t^2 / 2 + C \cdot t^3 / 3 + D \cdot t^4 / 4 - E \cdot t^{-1} + F - H$$

Pentru substanțele implicate, valorile disponibile în literatură pentru constante sunt după cum urmează:

Substanță	Domenii de temperatură	URL
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	298..1100; 1100..6000	<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74862&amp;Mask=1">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74862&amp;Mask=1</a>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	298..1200; 1200..6000	<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74851&amp;Mask=1">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74851&amp;Mask=1</a>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>p</sub> : 100..3000	<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74840&amp;Mask=1">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74840&amp;Mask=1</a>
H <sub>2</sub>	298..1000; 1000..2500; 2500..6000	<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1333740&amp;Mask=1">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1333740&amp;Mask=1</a>

Pentru a proceda unitar în analiză se va alege să se folosească domeniul de temperatură 298..1000 K și expresiile pentru C<sub>p</sub>. Tabelul următor redă valorile constantelor (A..E) implicate:

Substanță	A	B	C	D	E
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	40.69	40.73	-16.18	3.670	-0.6584
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-6.388	184.4	-113.0	28.50	0.3155
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.082	173.6	-66.92	9.089	0.1291
H <sub>2</sub>	33.07	-11.36	11.43	-2.773	-0.1586
t = 0.298..1	$C_p = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + E \cdot t^{-2}$				

În raport cu expresia capacității calorice la presiune constantă (în J/mol) expresia entalpiei ca funcție de temperatură ( $298 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$ ) se poate scrie ca (n cantitatea de substanță):

$$H(T) = n \cdot H(298) + n \cdot \int_{298}^T \left( A + B \cdot \frac{T}{1000} + C \cdot \left( \frac{T}{1000} \right)^2 + D \cdot \left( \frac{T}{1000} \right)^3 + E \cdot \left( \frac{T}{1000} \right)^{-2} \right) dT$$

Se poate reprezenta grafic o astfel de dependență a entalpiei pentru o substanță sau pentru un amestec de substanțe în calitate de "reactanți" și respectiv în calitate de produși de reacție, când se obține un grafic de tipul celui din Fig. 56.

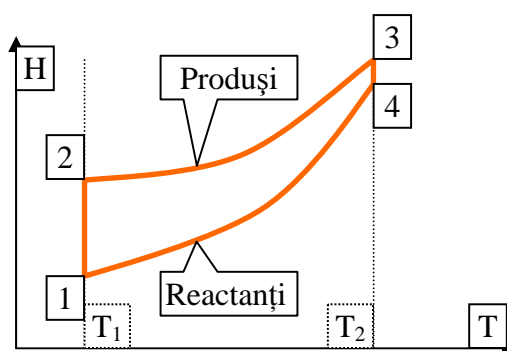


Fig. 56. Entalpia sistemului de reacție

Deoarece H este o funcție de stare (același raționament se aplică și pentru E) atunci:

$$\oint_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1} dH = 0 \rightarrow 0 = \int_{1 \rightarrow 2} dH + \int_{2 \rightarrow 3} dH + \int_{3 \rightarrow 4} dH + \int_{4 \rightarrow 1} dH$$

Integralele de mai sus se pot evalua astfel:

$$\int_{1 \rightarrow 2} dH = \Delta H_r(T_1); \quad \int_{2 \rightarrow 3} dH = \int_{2 \rightarrow 3} \sum_{i=1}^{n_P} dH_i = \sum_{i=1}^{n_P} \int_{2 \rightarrow 3} dH_i = \sum_{i=1}^{n_P} \int_{2 \rightarrow 3} n_i \cdot \frac{\partial H_{i,m}}{\partial T} dT = \sum_{i=1}^{n_P} n_i \cdot \int_{2 \rightarrow 3} C_{p,m}(P_i) dT$$

$$\int_{3 \rightarrow 4} dH = - \int_{4 \rightarrow 3} dH = -\Delta H_r(T_2); \quad \int_{4 \rightarrow 1} dH = - \int_{1 \rightarrow 4} dH = - \int_{1 \rightarrow 4} \sum_{j=1}^{n_R} dH_j = - \sum_{j=1}^{n_R} \int_{1 \rightarrow 4} dH_j = - \sum_{j=1}^{n_R} n_j \cdot \int_{1 \rightarrow 4} C_{p,m}(R_j) dT$$

Introducând în relația inițială:

$$0 = \Delta H_r(T_1) + \sum_{i=1}^{n_P} n_i \cdot \int_{2 \rightarrow 3} C_{p,m}(P_i) dT - \Delta H_r(T_2) - \sum_{j=1}^{n_R} n_j \cdot \int_{1 \rightarrow 4} C_{p,m}(R_j) dT \rightarrow$$

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \sum_{i=1}^{n_P} n_i \cdot \int_{2 \rightarrow 3} C_{p,m}(P_i) dT - \sum_{j=1}^{n_R} n_j \cdot \int_{1 \rightarrow 4} C_{p,m}(R_j) dT$$

Prin identificare (grafică)  $T_1 = T_2 = T_1$  și  $T_3 = T_4 = T_2$  astfel încât:

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \sum_{i=1}^{n_P} n_i \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(P_i) dT - \sum_{j=1}^{n_R} n_j \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(R_j) dT$$

Relația de mai sus se numește relația lui Kirchoff ([<sup>80</sup>], stabilită încă din 1860). Mai importantă decât reprezentarea valorilor absolute ale entalpiei de reacție este reprezentarea acestora în scară relativă în raport cu valoarea entalpiilor de reacție la temperatura standard (298 K) pentru că această reprezentare dă un ordin de mărime al erorii de aproximare când se neglijează factorul temperatură în desfășurarea unei reacții chimice (v. Fig. 57).

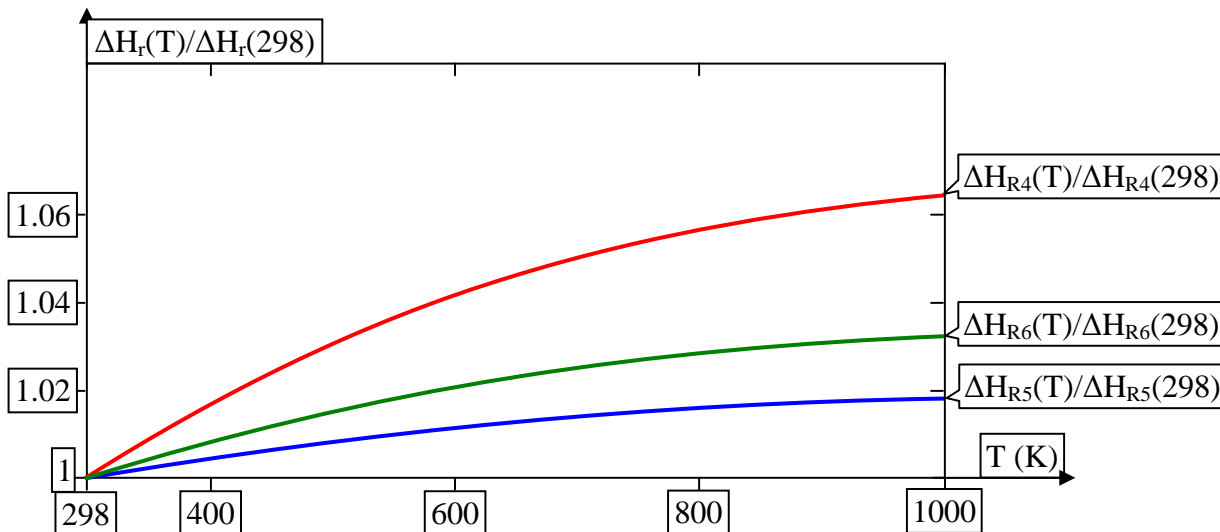


Fig. 57. Variația (relativă) a entalpiei de reacție cu temperatura

Se observă în Fig. 57 că în general este o bună aproximație entalpia de reacție în condiții standard în raport cu entalpia de reacție la o altă temperatură dar cu substanțele aflate în aceeași fază (cum este cazul de față).

Așa cum s-a mai arătat (v. Ex. 40),  $\Delta E_r = \Delta H_r - (\Delta n) \cdot R \cdot T$  iar în termeni molari relativi,  $\Delta E_{r,m} = \Delta H_{r,m} - (\Delta n/n) \cdot R \cdot T$ , unde  $\Delta E_{r,m} = \Delta E_r/n$  și  $\Delta H_{r,m} = \Delta H_r/n$ . Pentru reacțiile R4 și R5  $\Delta n/n = -1$  iar în R6  $\Delta n/n = -2$ , iar termenul  $R \cdot T$  aduce o contribuție de 2.478 kJ la 298 K și de 8.314 kJ la 1000 K:

Nr	Reacție	$\Delta H(298K)$	$\Delta n/n$	$\Delta E(298K)$	$\Delta H(1000K)$	$\Delta n/n$	$\Delta E(1000 K)$
R4	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	-175.7	-1	-173.2	-177.2	-1	-168.9
R5	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	-395.9	-1	-393.4	-403.1	-1	-394.8
R6	$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$	-571.6	-2	-569.1	-590.0	-2	-573.4

**Ex.42.** Se dă reacția chimică:  $NaCl(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$ . Să se calculeze entalpia de reacție.

Rezolvare: Așa cum este scrisă reacția chimică este o reprezentare formală a acesteia. În realitate în soluție speciile chimice implicate sunt cel puțin parțial dissociate în ioni. Există o sumă de reguli cu privire la solubilitate și disociere, există o asociere pozitivă între caracterul ionic și gradul de disociere și respectiv solubilitate, efectul temperaturii de asemenea este pozitiv asociat cu cele două fenomene, însă poate cel mai important fapt este că solubilitatea și prezența anumitor ioni în soluție este afectată de prezența "ionilor comuni" și a "ionilor străini" (de exemplu  $Na^+$  din  $NaCl$  este un ion străin pentru sistemul ( $AgCl, Ag^+, Cl^-$ ) iar  $Cl^-$  din  $NaCl$  este un ion comun. Astfel este extrem de dificil de evaluat analitic prin reguli generale de calcul care este gradul în care  $AgCl$  solubilizează în sistemul propus spre analiză. Singura presupunere ce poate fi făcută este că reacția are loc "as is" (așa cum este ea dată). Experiența ar trebui să fie cea care să ne spună că  $NaCl, AgNO_3$  și  $NaNO_3$  sunt practic aproape total dissociate în apă sub formă de ioni și reacția ar trebui rescrisă sub formă ionică:  $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$ . Chiar dacă însă calculele s-ar efectua pe baza reacției date, rezultatul final este același, întrucât entalpiile de dizolvare ale ionilor în apă s-au calculat pe baza entalpiilor de dizolvare ale substanțelor din care provin, astfel încât datele din literatură totdeauna vor concura așa cum este ilustrat în următorul tabel:

Specie	$\Delta H_{diz} (kJ/mol)$	Specie	$\Delta H_{diz} (kJ/mol)$	Specie	$\Delta H_{diz} (kJ/mol)$	Specie	$\Delta H_{diz} (kJ/mol)$
$AgNO_3$	-101.8	$NaNO_3$	-447.5	$NaCl$	-407.3	$AgCl$	-61.6
$Ag^+$	105.6	$Na^+$	-240.1	$Na^+$	-240.1	$Ag^+$	105.6
$NO_3^-$	-207.4	$NO_3^-$	-207.4	$Cl^-$	-167.2	$Cl^-$	-167.2
$Ag^+ + NO_3^-$	-101.8	$Na^+ + NO_3^-$	-447.5	$Na^+ + Cl^-$	-407.3	$Ag^+ + Cl^-$	-61.6

Astfel în cazul speciilor ionice ( $Ag^+, Na^+, NO_3^-, Cl^-$ ) în soluție, entalpia de formare este identică cu entalpia de dizolvare. Pentru  $AgCl(s)$  entalpia de formare este  $-127.0 kJ/mol$  astfel încât entalpia de reacție este  $\Delta H_r = H_f(AgCl) - H_f(Ag^+) - H_f(Cl^-) = -127.0 - 105.6 + 167.2 (kJ/mol) \rightarrow \Delta H_r = -65.4 kJ/mol$ .

**Ex.43.** Un gaz aflat la 10 atm și  $10^\circ C$  a suferit un proces adiabatic în urma căruia a ajuns la 1 atm și  $0^\circ C$ . Să se calculeze coeficientul Joule-Thompson ( $\mu_H = (\partial T / \partial p)_{H=ct}$ ).

Rezolvare. Se presupune că procesul are loc fără schimb în substanță. Există mai multe modalități (extreme) de a desfășura procesul adiabatic.

Dacă procesul de dilatare este 'reversibil', gazul fiind în echilibru termodinamic tot timpul, atunci transformarea urmată este și izoentropică - gazul efectuează un lucru mecanic asupra mediului

folosindu-și energia internă ce are ca efect modificarea (de obicei scăderea) temperaturii.

Dacă dilatarea este liberă, atunci ea este și izoenergetică - gazul nu efectuează lucru mecanic asupra mediului și temperatura se poate modifica de asemenea.

Dacă dilatarea are loc într-un mediu poros în condiții de curgere staționare (de la presiunea de intrare  $p_1$  și temperatura de intrare  $T_1$  la presiunea de ieșire  $p_2$  și temperatura de ieșire  $T_2$ ) atunci procesul este fără schimbare în energia cinetică a gazului și procesul este izoentalpic. În acest sens putem imagina o cantitate de gaz ( $n$ ) care în condițiile ( $p_1, T_1$ ) ocupă volumul  $V_1$  și care la intrarea în mediul poros efectuează asupra acestuia un lucru mecanic  $dw_1 = p_1 \cdot dV_1 \rightarrow w_1 = p_1 \cdot V_1$ . Aceeași cantitate de gaz este expulzată pe cealaltă parte a mediului poros, de data aceasta mediul efectuând astfel un lucru mecanic asupra gazului expulzat,  $dw_2 = -p_2 \cdot dV_2 \rightarrow w_2 = -p_2 \cdot V_2$ . Lucrul mecanic total efectuat de gaz (asupra mediului poros) este  $w = w_1 + w_2 = p_1 \cdot V_1 - p_2 \cdot V_2$ . În condiții adiabatice (de izolare termică)  $Q = 0$  și  $\Delta E = E_2 - E_1 = w = p_1 \cdot V_1 - p_2 \cdot V_2 \rightarrow E_1 + p_1 \cdot V_1 = E_2 + p_2 \cdot V_2$ . Folosind definiția entalpiei,  $H = E + p \cdot V \rightarrow H_1 = H_2$ .

În aceste din urmă condiții este posibilă determinarea coeficientului Joule-Thompson,  $\mu_H = (\partial T / \partial p)_{H=ct}$ . Acesta rezultă din înlocuirea simplă a valorilor numerice:

$$\mu_H = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{H=ct} \approx \left. \frac{\Delta T}{\Delta p} \right|_{H=ct} = \frac{0 - 10 \text{ K}}{1 - 10 \text{ atm}} = \frac{10 \text{ K}}{9 \text{ atm}} = 1.1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$$

## Aplicații experimentale

### Obținerea oxigenului în laborator și studiul legii gazelor

#### Introducere

Starea gazoasă este caracterizată de o energie internă compusă în cea mai mare parte transformabilă a sa din energie cinetică. Cel mai frecvent, pentru presiuni suficient de mici și temperaturi suficient de mari aproximăm gazul ca fiind unul ideal și relația care există între parametrii de stare ai acestuia cu:

$$\begin{array}{|l|l|} \hline p \cdot V = n \cdot R \cdot T & R = 8.314 \text{ J/mol/K} \\ \hline \rightarrow p \cdot M = \rho \cdot R \cdot T & \text{(ideal)} \\ \hline \end{array}$$

În mod evident suficient de mic (la presiune) și respectiv suficient de mare (la temperatură) depinde de compoziția chimică a gazului. De exemplu la 101325 Pa (1 atm) și 298 K (25 °C) O<sub>2</sub> este în stare gazoasă, S<sub>8</sub> este în stare solidă în timp ce H<sub>2</sub>O este în stare lichidă. La o presiune dată, cu cât temperatura este mai mare decât temperatura de vaporizare (de trecere în stare gazoasă) cu atât eroarea de aproximare a gazului cu un gaz ideal este mai mică.

Aproximări frecvent utilizate pentru comportarea unui gaz real sunt date de corecții la legea gazului ideal prin formule analitice denumite viriale în forma dată de:

$$p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \text{ (virial)}$$

în care B = B(T), C = C(T) sunt funcții de temperatură iar V<sub>m</sub> = V/n este volumul molar. Întrucât termenii de ordin superior în inversul volumului molar (C, ...) contribuie din ce în ce mai puțin la valoarea sumei, în mod frecvent se utilizează prima aproximație a ecuației viriale (eq.2):

$$p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} \right) \text{ (virial1)}$$

Dezavantajul ecuațiilor viriale este că valorile coeficienților depind de compoziția gazului. Pentru a avea o imagine asupra exprimării ecuațiilor viriale, se exemplifică pentru ecuația virială a hidrogenului (eq.3):

$$\begin{array}{|l|l|l|} \hline B = \sum_{i=1}^n a_i \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)^{i-1} & \text{H}_2: n = 3, \\ & T_0 = 298.15 \text{ K} \\ \hline & a_1 = 15.4 \\ & a_2 = -9.0 \\ & a_3 = -0.21 \\ \hline \end{array} \text{ (virial1.H2)}$$

Un alt tip de aproximări îl reprezintă relațiile care implică valorile critice ale presiunii și temperaturii. Punctul critic, caracterizat de presiune critică, temperatură critică și volum molar critic este punctul de la care ('de la care' face referire la presiune și temperatură) în general, nu există frontieră de fază iar în particular, pentru cazul referit aici, nu există frontieră de fază între starea lichidă și starea gazoasă. De exemplu pentru apă dispăre frontiera de fază între starea lichidă și starea gazoasă când T ≥ T<sub>C</sub> = 647 K (374 °C) și p ≥ p<sub>C</sub> = 22.064 MPa (218 atm).

O serie de ecuații de stare care să aproximeze evoluția gazelor reale au fost propuse,

dintre care o parte sunt redat e în continuare:

  Modelul van der Waals [81]:

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c}, b = \frac{1 RT_c}{8 p_c}$	(Waals)
$\rightarrow \rho^3 - \rho^2 M / b + \rho M^2 (RT + pb) / ab - p M^3 / ab = 0$		

  Modelul Abel-Noble [82]:

$p = \frac{RT}{V_m - b}$	$b = \frac{1 RT_c}{8 p_c}$	(Abel-Noble)
$\rightarrow \rho^{-1} = (RT) / (pM) + b$		

  Modelul Redlich-Kwong [83]:

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m (V_m + b) T^{0.5}}$	$a = \frac{171 R^2 T_c^{2.5}}{400 p_c}, b = \frac{26 RT_c}{300 p_c}$	(Redlich-Kwong)
$\rightarrow \rho^3 + \rho^2 M (RbT^{1.5} + pT^{0.5}b^2 - a) / ab + \rho RT^{1.5} M^2 / ab - p M^3 T^{0.5} / ab = 0$		

  Modelul Berthelot [84] modificat:

$p = \frac{RT}{V_m} (1 + a - ab)$	$a = \frac{9 p / p_c}{128 T / T_c}, b = \frac{6}{(T / T_c)^2}$	(Berthelot)
$\rightarrow pM = \rho RT (1 + a - ab)$		

  Modelul Clausius [85]:

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T(V_m + c)^2}$	$a = \frac{27 R^2 T_c^3}{64 p_c}, b = V_c - \frac{RT_c}{4p_c}, c = \frac{3 RT_c}{8 p_c} - V_c$	(Clausius)
$\rightarrow \rho^3 + \rho^2 \frac{M(2RT^2c + 2pTbc - pTc^2 - a)}{ab + RT^2c^2 + pTbc^2} + \rho \frac{TM^2(RT + pb - 2pc)}{ab + RT^2c^2 + pTbc^2} - \frac{pTM^3}{ab + RT^2c^2 + pTbc^2} = 0$		

  Modelul Wohl [86]:

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m(V_m - b)} + \frac{c}{T^2V_m^3}$	$a = 6p_c T_c V_c^2, b = \frac{V_c}{4}, c = 4p_c T_c^2 V_c^3$	(Wohl)
$\rightarrow \rho^4 - \rho^3 \frac{M}{b} + \rho^2 \frac{aTM^2}{bc} - \rho \frac{T^2M^3(pb + RT)}{bc} + \frac{pT^2M^4}{bc} = 0$		

Dezavantajul ecua iilor de stare pentru gaze reale de mai sus este că constantele de model în funcție de valorile parametrilor critici se pot obține numai pentru gaze pure, astfel încât pentru amestecuri, valorile constantelor de model trebuie determinate experimental. De exemplu pentru aer valorile constantelor modelului van der Waals sunt  $a = 0.1358$   i  $b = 3.64 \cdot 10^{-5}$ .

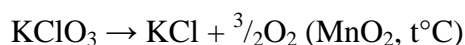
 n laborator se poate obține oxigen pur prin descompunerea termică a sărurilor bogate în oxigen, astfel încât sunt utile constantele de model pentru acesta.

### Scop

Experimentul are ca scop aplicarea principiului de conservare a masei  i compararea rezultatelor cu cele obținute din aplicarea ecua iilor de stare ale gazelor.  n acest sens se va studia descompunerea unei sări de potasiu.

### Material și metodă

Sub influența unui catalizator (în cazul de față  $\text{MnO}_2$ ) are loc relativ rapid descompunerea termică a cloratului de potasiu în clorură de potasiu când se eliberează oxigen, conform ecuației reacției chimice:



Pentru valorile constantelor critice se poate consulta [87]. Iată o serie de valori:

Substanța	$T_C$ (K)	$p_C$ (MPa)	$V_{C,m}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
Oxigen ( $\text{O}_2$ )	154.59	5.043	73
Ozon ( $\text{O}_3$ )	261.1	5.57	89
Azot ( $\text{N}_2$ )	126.21	3.39	90
Apă ( $\text{H}_2\text{O}$ )	647.14	22.06	56
Dioxid de carbon ( $\text{CO}_2$ )	304.3	7.375	94
Dioxid de sulf ( $\text{SO}_2$ )	430.64	7.884	122
Argon (Ar)	150.87	4.898	75
Hidrogen ( $\text{H}_2$ )	32.97	1.293	65
Heliu (He)	5.19	0.227	57
Monoxid de carbon (CO)	132.86	3.494	93
Metan ( $\text{CH}_4$ )	190.56	4.599	98.6
Octan ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ )	568.7	2.49	492

Pentru valorile coeficienților viriali [88] putem face apel la un catalog de constante fizice și chimice, cum este CRC. Iată o serie de valori (pentru  $p \cdot V_m^2 = RT(V_m + B)$ ;  $B = \sum_i a_i (T_0 \cdot T^{-1} - 1)^i$ ,  $T_0 = 273.15$  K):

Substanța	Coeficienți
Oxigen ( $\text{O}_2$ )	$a_1 = -16$ ; $a_2 = -62$ ; $a_3 = -8$ ; $a_4 = -3$
Dioxid de carbon ( $\text{CO}_2$ )	$a_1 = -127$ ; $a_2 = -288$ ; $a_3 = -118$
Monoxid de carbon (CO)	$a_1 = -9$ ; $a_2 = -58$ ; $a_3 = -18$
Metan ( $\text{CH}_4$ )	$a_1 = -43$ ; $a_2 = -114$ ; $a_3 = -19$ ; $a_4 = -7$
Dioxid de sulf ( $\text{SO}_2$ )	$a_1 = -430$ ; $a_2 = -1193$ ; $a_3 = -1029$
Apă ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$a_1 = -1158$ ; $a_2 = -5157$ ; $a_3 = -10301$ ; $a_4 = -10597$ ; $a_5 = -4415$
Heliu (He)	$a_1 = 12.44$ ; $a_2 = -1.25$
Amoniac ( $\text{NH}_3$ )	$a_1 = -271$ ; $a_2 = -1022$ ; $a_3 = -2715$ ; $a_4 = -4189$
Argon (Ar)	$a_1 = -16$ ; $a_2 = -60$ ; $a_3 = -9.7$ ; $a_4 = -1.5$

Făcând referire la modelul virial general, Wagner și colaboratorii [89] au determinat expresiile primului și celui de-al doilea coeficient virial pentru oxigen:

$p = (1 + B \cdot V_m + C \cdot V_m^2) \cdot V_m \cdot R \cdot T$	(Wagner)
$B = b_1 + b_2 \cdot T^{-0.25} + b_3 \cdot T^{-3.5} + b_4 \cdot T^{-4.5} + b_5 \cdot T^{-5.5}$	
$C = c_1 \cdot T^{-0.25} + c_2 \cdot T^{-6} + c_3 \cdot T^{-6.75}$	
Pentru $T$ în K, $B$ în $\text{dm}^3/\text{mol}$ și $C$ în $(\text{dm}^3/\text{mol})^2$ :	
$b_1 = 0.143389$	Oxigen
$b_2 = -0.629863$	
$b_3 = -0.577814 \cdot 10^7$	
$b_4 = 0.695858 \cdot 10^9$	
$b_5 = -0.246023 \cdot 10^{11}$	
$c_1 = 0.451336 \cdot 10^{-2}$	
$c_2 = 0.987169 \cdot 10^{11}$	
$c_3 = -0.364928 \cdot 10^{13}$	

Pentru a simplifica prelucrarea datelor s-au calculat coeficienții van der Waals pentru oxigen ( $a = 1.382 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^6/\text{mol}^2$  și  $b = 0.0319 \text{ dm}^3/\text{mol}$ ) și ozon ( $a = 3.570 \cdot 10^{-5}$  și  $b = 0.0487$ ).

### ***Aparatura experimentală***

Pentru desfășurarea experimentului sunt necesare (v. Fig. 1): banc de lucru, un pahar (de orice tip), o eprubetă, un balon rotund (cu cel puțin 2 gâturi), trei dopuri de cauciuc perforate și traversate cu tuburi de sticlă dintre care unul cu un tub lung, două furtunuri de cauciuc, suport pentru balonul rotund, bec de gaz, sistem înălțător pentru becul de gaz, cadru de susținere și cleme de prindere pentru susținerea eprubetei (nereprezentate în Fig. 1).

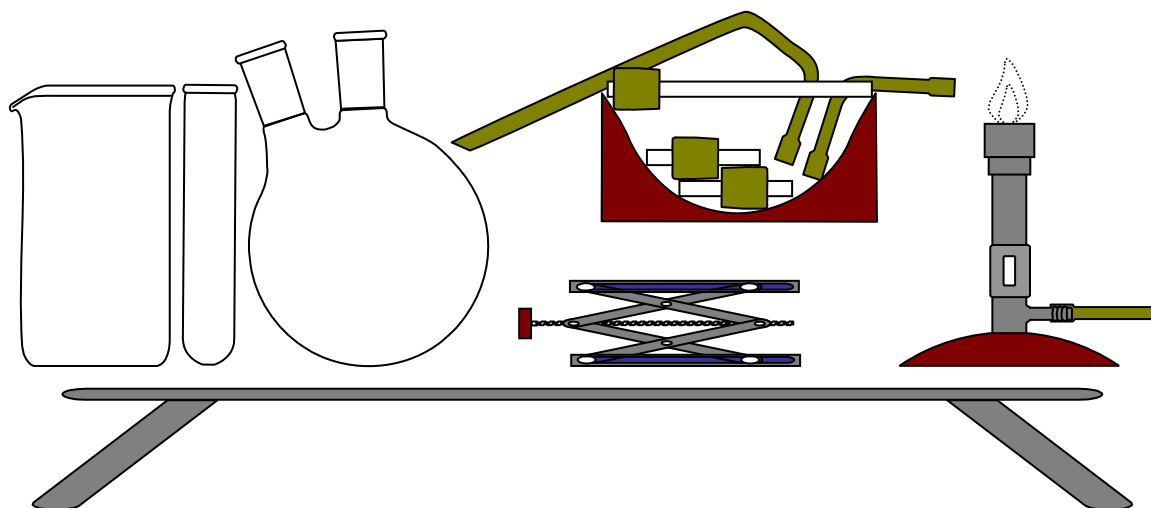


Fig. E1. Aparatura experimentală

Pe lângă aparatura ilustrată în Fig. E1 mai sunt necesare o balanță analitică, un barometru, un termometru și un cilindru gradat, toate acestea fiind în dotarea laboratorului unde se desfășoară experimentul.

### ***Mod de lucru***

Se assemblează aparatura experimentală ca în Fig. E2 (eprubeta este fixată cu ajutorul clemelor de fixare pe cadrul de susținere).

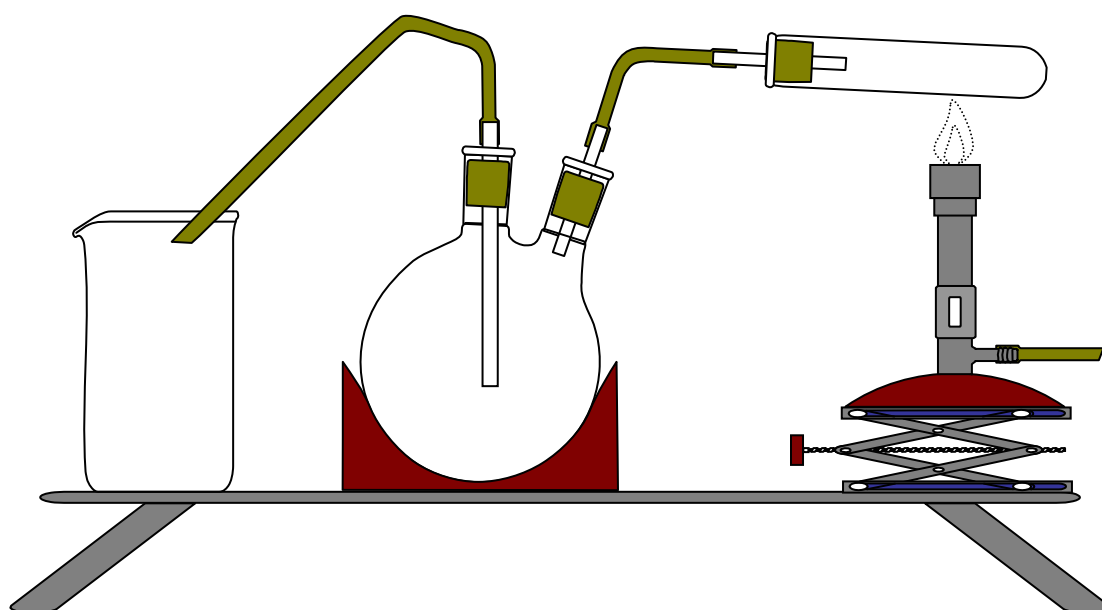


Fig. E2. Construcția experimentului pentru studiul legilor gazelor

Se parcurg următorii pași:

- ÷ Se desprinde și se cântărește eprubeta; se notează masa acesteia ( $m_1$ );
- ÷ Se introduce în eprubetă aproximativ 1g de  $\text{KClO}_3$  și sub formă de urme  $\text{MnO}_2$  (catalizatorul); se cântărește din nou eprubeta; se notează masa acesteia ( $m_2$ );
- ÷ Se fixează eprubeta; se aprinde becul de gaz; se asigură că toate clemele fixate pe furtunuri sunt deschise astfel încât să nu se formeze suprapresiuni;
- ÷ Se apropie becul de gaz de eprubetă și se încălzește porțiunea din vecinătatea probei (v. Fig. E3); se așteaptă până când temperatura este suficient de mare pentru a se declanșa reacția de descompunere;

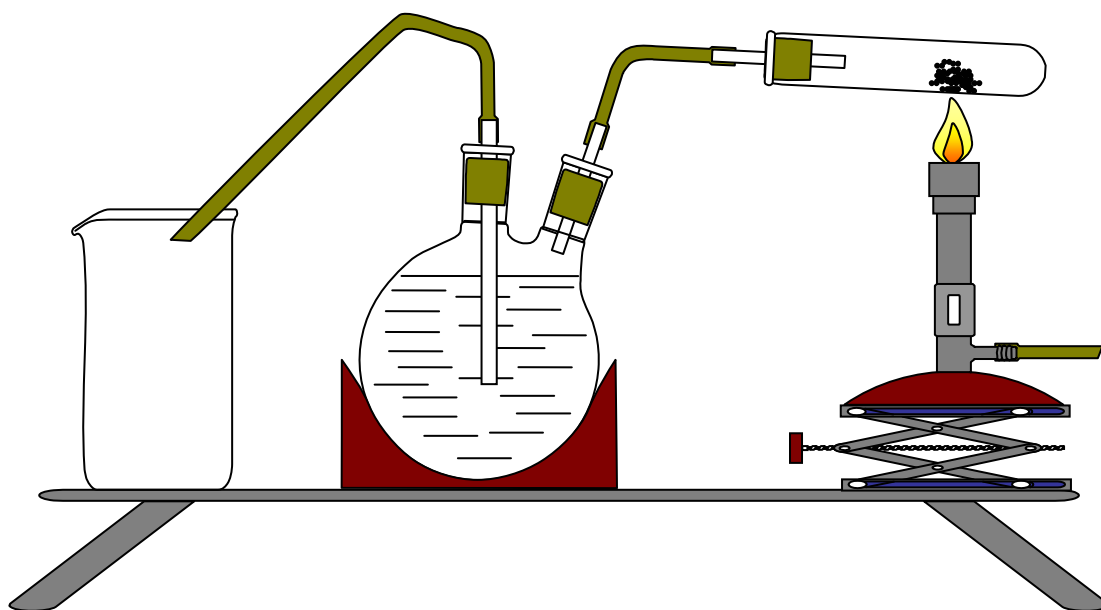


Fig. E3. Inițierea descompunerii termice

- ÷ Odată atinsă temperatura de declanșare a reacției de descompunere, aceasta are loc rapid și în acest moment se îndepărtează becul de gaz (v. Fig. E4);

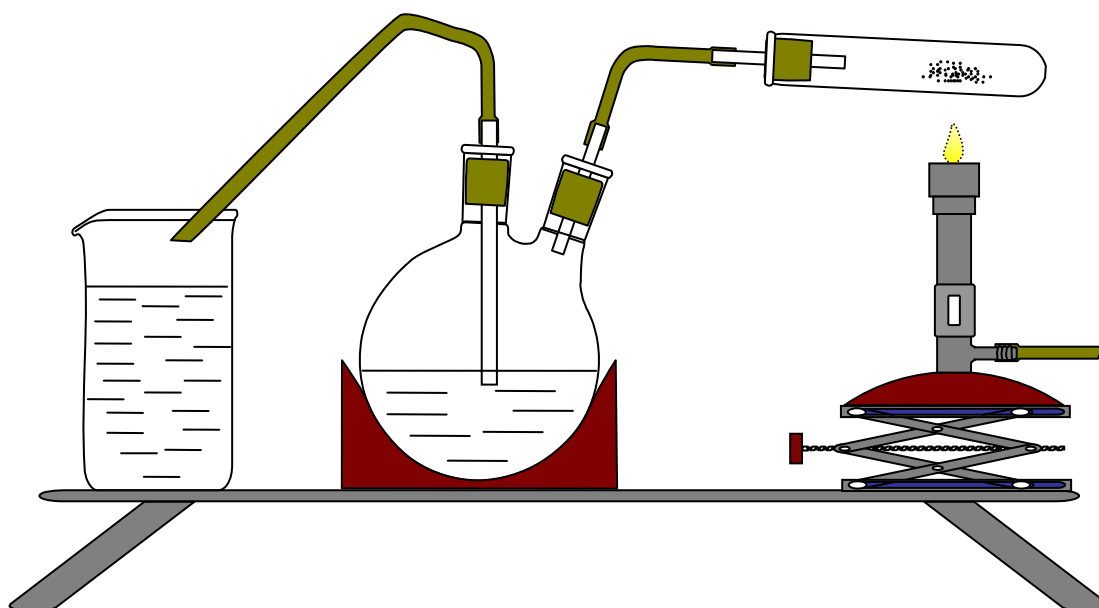


Fig. E4. Încheierea descompunerii termice

- ÷ Se închide gazul de la becul de gaz și se închid și clemele de pe furtunuri; se așteaptă să se răcească eprubeta; se cântărește eprubeta; se notează masa acesteia ( $m_3$ );
- ÷ Se măsoară volumul de apă dezlocuită de oxigen în balonul cu fund rotund în urma reacției de descompunere, apă care se află acum în balonul cu fund plat; se notează volumul acesteia ( $V_1$ );
- ÷ Se ia temperatura ambiantă cu ajutorul termometrului din laborator; se notează ( $t_1$ );
- ÷ Se ia presiunea ambiantă cu ajutorul barometrului din laborator; se notează ( $P_1$ );

### *Analiza datelor*

- ÷ Dacă  $t_1$  este temperatura de pe termometru (în grade Celsius), atunci  $T_1 = t_1 + 273.15$  (în grade Kelvin). Dacă  $P_1$  este presiunea de pe barometru (în mmHg), atunci  $p_1 = 101325 \cdot P_1 / 760 = 133.322 \cdot P_1$  (în  $N/m^2$ ). Se trec valorile în tabel:

Experiment	$t_1$ (°C)	$T_1$ (K)	$P_1$ (Torr)	$p_1$ ( $N/m^2$ )
Data: Ora				

Se exprimă bilanțul de mase în ecuația reacției chimice:

$m_2 - m_1$		$m_3 - m_1$	$m_3 - m_2$	$\rightarrow$	n
$KClO_4 + MnO_2$	$\rightarrow$	$KCl + MnO_2$	$+ \frac{3}{2}O_2$		$n(O_2) = (m_3 - m_2) / M(O_2)$ ; $M(O_2) = 32$ g/mol
$KClO_4 + MnO_2$	$?$	$KCl + MnO_2$	$+ 2O_3$		$n(O_3) = (m_3 - m_2) / M(O_3)$ ; $M(O_3) = 48$ g/mol

- ÷ Se calculează cantitatea de oxigen degajată presupunând cele două reacții posibile. Având în vedere că dacă există, abaterile de la modelul gazului ideal sunt mici, se folosește volumul de oxigen degajat pentru a se decide asupra reacției chimice care a avut loc:

$$n_1 = \frac{p_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1}$$

- ÷ Valorile obținute se trec în tabel și se notează concluzia cu privire la desfășurarea reacției:

?	$n_1$ (mol)	$n(O_2)$ (mol)	$n(O_3)$ (mol)
Valori			
Concluzie:			

- ÷ Este de așteptat ca valorile să nu coincidă. O posibilă cauză este eroarea experimentală. Altă posibilă cauză este abaterea de la legea gazului ideal. În continuare se va evalua magnitudinea erorii experimentale în raport cu modelele de ecuații de stare ale gazelor.

Se poate observa din montajul experimental (v. Fig. E3 și E4) cea mai mare eroare de măsurătoare poate să apară din neglijarea efectului presiunii coloanei de apă din tubul ascendent (astfel încât de fapt presiunea din balonul rotund unde se află oxigenul degajat să fie mai mare decât presiunea atmosferică). În consecință se vor folosi modelele expuse pentru a evalua abaterea între presiunea atmosferică observată (pe barometru) și presiunea calculată (din modele). Se efectuează calculele în raport cu fiecare model și rezultatele se trec în tabelul următor. Așa cum s-a precizat, în fiecare caz, valorile observate sunt folosite în calcule după cum urmează:

$V_m$	$p$	$T$	$R$
$V_1/n_1$	$p_1$	$T_1$	8.314
în $m^3$ și în $dm^3$	în $N/m^2$	în K	în J/mol/K

÷ Cu valorile de mai sus, se calculează și se decide care eroare este cea mai mică:

Model	Formulă	Coeficienți	Rezultat calcul
Ideal	$\varepsilon_I = p - \frac{RT}{V_m}$	-	$\varepsilon_I =$
van der Waals	$\varepsilon_{vdW} = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2}$	$a = 1.382 \cdot 10^5 \text{ (dm}^3/\text{mol)}^2$ $b = 0.0319 \text{ (dm}^3/\text{mol)}$	$\varepsilon_{vdW} =$
Abel-Noble	$\varepsilon_{A-N} = p - \frac{RT}{V_m - b}$	$b = 0.0319 \text{ (dm}^3/\text{mol)}$	$\varepsilon_{A-N} =$
Redlich-Kwong	$\varepsilon_{R-K} = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}}$	$a = 1.741 \text{ (m}^3/\text{mol)}^2$ $b = 2.21 \cdot 10^{-5} \text{ (m}^3/\text{mol)}$	$\varepsilon_{R-K} =$
Clausius	$\varepsilon_C = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{T(V_m + c)^2}$	$a = 21.363 \text{ (K} \cdot \text{(m}^3/\text{mol)}^2)$ $b = 9.285 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{mol)}$ $c = 2.257 \cdot 10^{-5} \text{ (m}^3/\text{mol)}$	$\varepsilon_C =$
Wohl	$\varepsilon_W = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{TV_m(V_m - b)} - \frac{c}{T^2V_m^3}$	$a = 24.93 \text{ (unități SI)}$ $b = 1.825 \cdot 10^{-5} \text{ (unități SI)}$ $c = 0.188 \text{ (unități SI)}$	$\varepsilon_W =$
Virial 1	$\varepsilon_{V1} = p - \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{1}{V_m} \sum_{i=1}^4 a_i \left( \frac{273.15}{T} - 1 \right)^{i-1} \right)$	$a_1 = -16; a_2 = -62;$ $a_3 = -8; a_4 = -3$	$\varepsilon_{V1} =$
Virial 2	$\varepsilon_{V2} = p - (V_m + BV_m^2 + CV_m^3)RT \cdot 10^{-3}$	$V_m$ în $dm^3/\text{mol}$ $b_1..b_5$ și $c_1..c_3$ cf. Wagner	$\varepsilon_{V2} =$

Răspundeți la întrebările:

÷ Care dintre modele aproximează cel mai bine observația experimentală?

÷ Care este magnitudinea erorii relative (%)?

## Studiul difuziei în stare gazoasă și al vitezelor moleculare

### Introducere

S-au stabilit următoarele inegalități (v. Ex.23):

$$\hat{\varepsilon} = \frac{J-2}{2} \cdot k_B T \leq \frac{m\hat{s}^2}{2} = \frac{J-1}{2} \cdot k_B T \leq \frac{m\bar{s}^2}{2} = \left( \frac{\Gamma\left(\frac{J+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{J}{2}\right)} \right)^2 \cdot k_B T \leq \bar{\varepsilon} = \frac{J}{2} \cdot k_B T$$

în care energia la modă este mai mică decât energia moleculelor cu viteza la modă care este mai mică decât energia moleculelor cu viteză medie și care este mai mică decât energia moleculelor cu viteza egală cu viteza pătratică medie.

Exprimând din toate relațiile pe  $R \cdot T$  ( $R = k_B \cdot N_A$ ;  $m \cdot N_A = M$ ):

$$RT = \frac{Ms_{\hat{\varepsilon}}^2}{J-2} = \frac{Ms_s^2}{J-1} = \frac{Ms_{\bar{s}}^2}{2\left(\frac{\Gamma((J+1)/2)}{\Gamma(J/2)}\right)^2} = \frac{Ms_{\bar{\varepsilon}}^2}{J}$$

Pentru două gaze aflate la aceeași temperatură termenul  $k_B \cdot T$  este același, ceea ce permite exprimarea unei relații între mase și viteze care poate fi verificată experimental cu ajutorul unui experiment simplu de difuzie în stare gazoasă. Se formulează astfel ipoteza că viteza de difuzie este proporțională cu viteza moleculelor. Pentru viteza moleculelor, avem însă așa cum s-a arătat mai sus, mai multe statistici: viteze reale (când numărul componentelor energiei,  $J$ , este totdeauna 3) și viteze virtuale (când numărul componentelor energiei depinde de structura moleculelor). Se deschide astfel problema de a identifica care este numărul componentelor energiei care este folosit de molecule în procesul de difuzie.

### Scop

Stabilirea pe cale experimentală a relației care leagă vitezele de difuzie și pe această cale a proporționalității între acestea și vitezele derivate din teoria cinetico-moleculară.

### Material și metodă

Se va studia reacția în fază gazoasă între amoniac și acid clorhidric. Ambele aceste substanțe se află dizolvate în apă, astfel încât se pot scrie următoarele reacții chimice:

Nr	Reacție chimică de echilibru
R1	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
R2	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$
R3	$\text{NH}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
R4	$\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

Presupunând că la temperatură ambiantă numărul componentelor energiei se poate aproxima cu numărul gradelor de libertate, se pot calcula pătratele vitezelor virtuale ( $s$ ) și reale ( $v$ ) pentru fiecare dintre posibili reactanți ai reacției de formare a clorurii de amoniu ce urmează a fi observată în experiment (reactanții implicați în reacțiile R3 și R4). Calculele sunt redată în următorul tabel ( $M(\text{H}) = 1.008$ ;  $M(\text{N}) = 14.007$ ;  $M(\text{Cl}) = 35.45$  g/mol):

Specie	M	df =J	$\frac{s_{\hat{\epsilon}}^2}{RT} =$	$\frac{s_{\hat{s}}^2}{RT} =$	$\frac{s_{\bar{s}}^2}{RT} =$	$\frac{s_{\bar{\epsilon}}^2}{RT} =$	$\frac{v_{\hat{\epsilon}}^2}{RT} =$	$\frac{v_{\hat{s}}^2}{RT} =$	$\frac{v_{\bar{s}}^2}{RT} =$	$\frac{v_{\bar{\epsilon}}^2}{RT} =$
NH <sub>3</sub>	17.031	6	0.2349	0.2936	0.3243	0.3523	0.1174	0.1468	0.1621	0.1761
HCl	35.45	5	0.0823	0.1097	0.1242	0.1371	0.0494	0.0658	0.0745	0.0823
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	18.039	6	0.2217	0.2772	0.3061	0.3326	0.1109	0.1386	0.1531	0.1663
Cl <sup>-</sup>	36.458	3	0.0282	0.0564	0.0718	0.0846	0.0282	0.0564	0.0718	0.0846
Specie	M	df =J	$\frac{s_{\hat{\epsilon}}}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{s_{\hat{s}}}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{s_{\bar{s}}}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{s_{\bar{\epsilon}}}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{v_{\hat{\epsilon}}}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{v_{\hat{s}}}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{v_{\bar{s}}}{\sqrt{RT}} =$	$\frac{v_{\bar{\epsilon}}}{\sqrt{RT}} =$
NH <sub>3</sub>	17.031	6	0.4847	0.5418	0.5695	0.5935	0.3426	0.3831	0.4026	0.4196
HCl	35.45	5	0.2869	0.3312	0.3524	0.3703	0.2223	0.2565	0.2729	0.2869
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	18.039	6	0.4709	0.5265	0.5533	0.5767	0.3330	0.3723	0.3913	0.4078
Cl <sup>-</sup>	36.458	3	0.1679	0.2375	0.2680	0.2909	0.1679	0.2375	0.2680	0.2909
$s_{\hat{\epsilon}}^2 = \frac{J-2}{M} \cdot RT; s_{\hat{s}}^2 = \frac{J-1}{M} \cdot RT; s_{\bar{s}}^2 = \frac{2}{M} \left( \frac{\Gamma((J+1)/2)}{\Gamma(J/2)} \right)^2 \cdot RT; s_{\bar{\epsilon}}^2 = \frac{J}{M} \cdot RT; \frac{v^2}{3} = \frac{s^2}{J}$										

Dacă se împart vitezele moleculare din tabelul de mai sus, se obțin o serie de rapoarte de viteze. Se pot astfel compara aceste rapoarte de viteze cu rapoartele obținute din experiment pentru vitezele de difuzie și astfel se poate decide care dintre vitezele moleculare sunt folosite de molecule pentru difuzie și respectiv care molecule difuzează, cele neutre sau cele ionice. Rezultatele calculelor sunt redată în tabelul următor:

Caz	Raport de viteze (v <sub>A</sub> /v <sub>B</sub> )
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), energii la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteze virtuale (s)	1.689
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteze la modă ( $\hat{s}$ ), viteze virtuale (s)	1.636
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteze medii ( $\bar{s}$ ), viteze virtuale (s)	1.616
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), energii medii ( $\bar{\epsilon}$ ), viteze virtuale (s)	1.603
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), energii la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteze reale (v)	1.542
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteze la modă ( $\hat{s}$ ), viteze reale (v)	1.494
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteze medii ( $\bar{s}$ ), viteze reale (v)	1.475
R3 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energii medii ( $\bar{\epsilon}$ ), viteze reale (v)	1.463
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energii la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteze virtuale (s)	2.804
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteze la modă ( $\hat{s}$ ), viteze virtuale (s)	2.217
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteze medii ( $\bar{s}$ ), viteze virtuale (s)	2.065
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energii medii ( $\bar{\epsilon}$ ), viteze virtuale (s)	1.983
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energii la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteze reale (v)	1.983
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteze la modă ( $\hat{s}$ ), viteze reale (v)	1.568
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteze medii ( $\bar{s}$ ), viteze reale (v)	1.460
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energii medii ( $\bar{\epsilon}$ ), viteze reale (v)	1.402

### Aparatură experimentală

Pentru experimentul de difuzie în stare gazoasă a speciilor chimice participante la formarea clorurii de amoniu (HCl, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) sunt necesare un tub de sticlă lung de cel puțin 1m și cu un diametru de aproximativ 2 cm care trebuie să fie uscat, două dopuri de cauciuc, două tampoane de vată, un cadru de fixare orizontală a tubului de sticlă, un cronometru și o riglă de măsură pentru distanțe (v. Fig. E5).

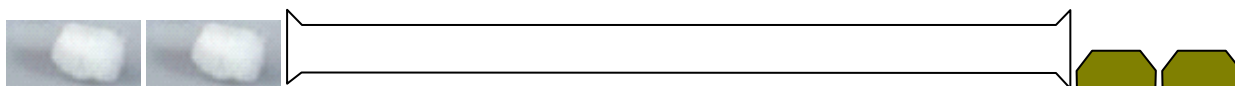


Fig. E5. Aparatura experimentală pentru studiul difuziei în stare gazoasă

### Mod de lucru

Se assemblează aparatura experimentală ca în Fig. E6.

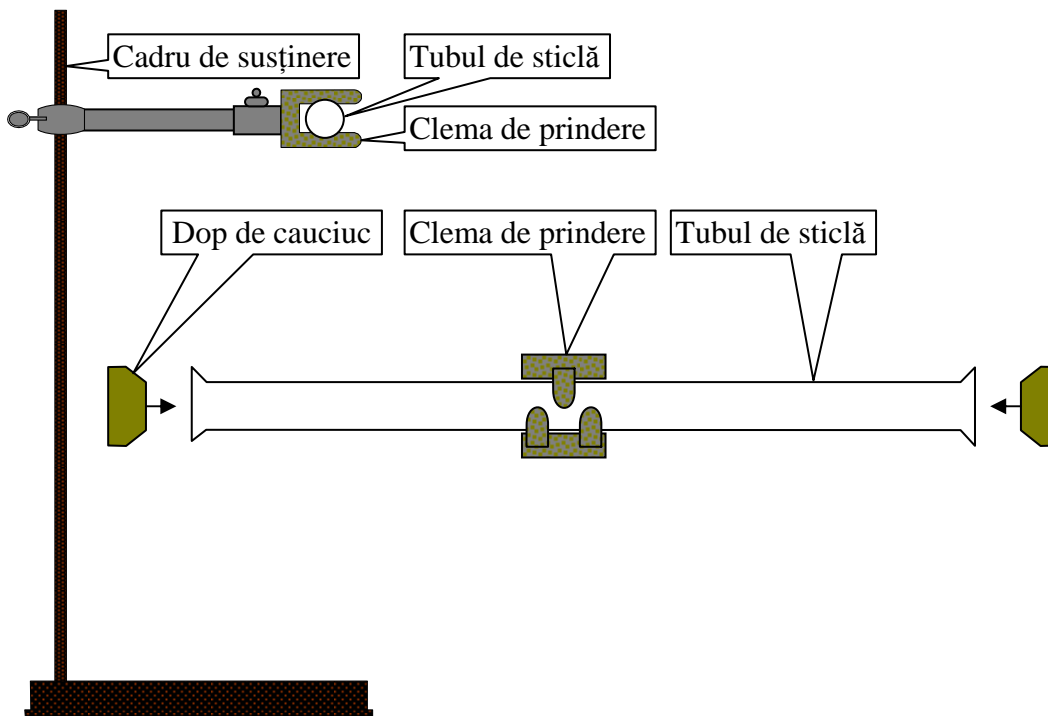


Fig. E6. Montajul experimental pentru studiul difuziei în stare gazoasă

Se parcurg următorii pași:

- ÷ Se umectează un tampon de vată în soluția de acid clorhidric iar celălalt tampon în soluția de amoniac;
- ÷ Se introduc simultan pe o parte și cealaltă a tubului cele două tampoane de vată, se pornește cronometrul și se pun dopurile de cauciuc (v. Fig. E7);

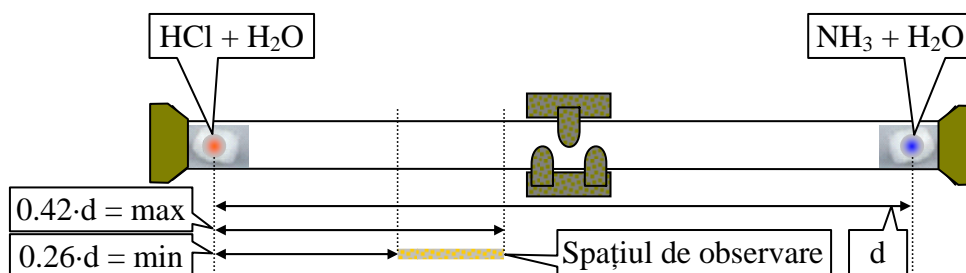


Fig. E7. Observarea formării clorurii de amoniu

- ÷ Se observă formarea inelului de clorură de amoniu; se notează momentul de timp ( $t_0$ );
- ÷ Se măsoară distanța de la inel la spotul de acid clorhidric; se notează această valoare ( $d_1$ );
- ÷ Se măsoară distanța de la inel la spotul de amoniac; se notează această valoare ( $d_2$ );

### Analiza datelor

Doi parametrii au fost identici în experiment pentru difuzia speciilor chimice: temperatura (egală cu temperatura ambiantă) și timpul de difuzie (tampoanele umectate în cele

două soluții au fost introduse în același moment în tub).

÷ Se pot astfel calcula vitezele de difuzie cât și raportul acestora. Se completează tabelul:

Specii chimice	Distanțe (în m)	Timp (în s)	Viteze de difuzie (în m/s)	Raportul vitezelor
NH <sub>3</sub> sau NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	d <sub>1</sub> =	t <sub>0</sub> =	d <sub>1</sub> /t <sub>0</sub> = v <sub>1</sub> =	v <sub>1</sub> /v <sub>2</sub> =
HCl sau Cl <sup>-</sup>	d <sub>2</sub> =		d <sub>2</sub> /t <sub>0</sub> = v <sub>2</sub> =	

÷ Se compară valoarea raportului vitezelor de difuzie cu valoarea raportului vitezelor moleculare pentru a se decide care dintre vitezele moleculare sunt determinante pentru viteza de difuzie așa cum se observă din formarea inelului de reacție. Pentru aceasta se sortează crescător rapoartele din tabelul anterior, se fac diferențele față de valoarea experimentală a raportului vitezelor de difuzie și se caută cea mai mică diferență absolută:

Caz	$\frac{v_A}{v_B}$	$\frac{v_A - v_1}{v_B - v_2}$	$\left  \frac{v_A - v_1}{v_B - v_2} \right $	=minim
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energii medii ( $\bar{\epsilon}$ ), viteze reale (v)	1.402			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteze medii ( $\bar{s}$ ), viteze reale (v)	1.460			?
R3 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energii medii ( $\bar{\epsilon}$ ), viteze reale (v)	1.463			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteze medii ( $\bar{s}$ ), viteze reale (v)	1.475			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteze la modă ( $\hat{s}$ ), viteze reale (v)	1.494			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), energii la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteze reale (v)	1.542			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteze la modă ( $\hat{s}$ ), viteze reale (v)	1.568			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), energii medii ( $\bar{\epsilon}$ ), viteze virtuale (s)	1.603			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteze medii ( $\bar{s}$ ), viteze virtuale (s)	1.616			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), viteze la modă ( $\hat{s}$ ), viteze virtuale (s)	1.636			?
R3 (A=NH <sub>3</sub> , B=HCl), energii la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteze virtuale (s)	1.689			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energii medii ( $\bar{\epsilon}$ ), viteze virtuale (s)	1.983			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energii la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteze reale (v)	1.983			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteze medii ( $\bar{s}$ ), viteze virtuale (s)	2.065			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), viteze la modă ( $\hat{s}$ ), viteze virtuale (s)	2.217			?
R4 (A=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , B=Cl <sup>-</sup> ), energii la modă ( $\hat{\epsilon}$ ), viteze virtuale (s)	2.804			?

÷ Se identifică cea mai mică diferență absolută între rapoartele vitezelor și astfel se identifică speciile chimice care au difuzat în stare gazoasă precum și relația între vitezele moleculare și vitezele de difuzie.

÷ Se scriu relațiile ce caracterizează modelul, și anume ecuația reacției de formare a inelului de clorură de amoniu (R3 sau R4), factorii determinanți în difuzie (energia sau viteza; viteze reale sau viteze virtuale) și expresiile vitezelor moleculare pentru modelul identificat;

÷ Se calculează coeficienții de difuzie ca rapoarte între vitezele de difuzie și vitezele moleculare:  $c_1 = c(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+) = v_1/v_A$ ;  $c_2 = c(\text{HCl}/\text{Cl}^-) = v_2/v_B$ ;

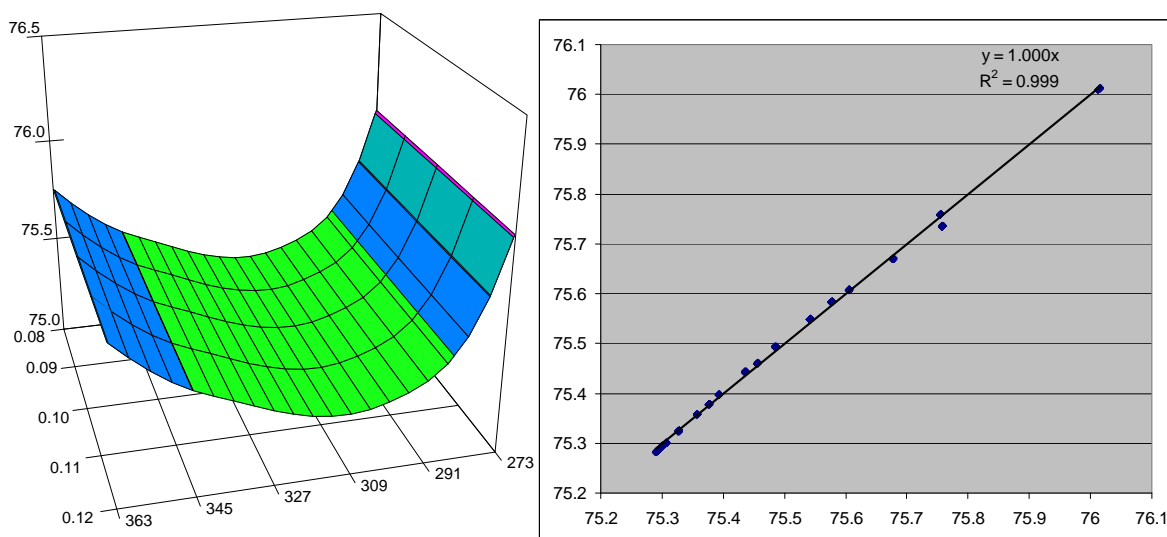
÷ Se completează tabelul:

Ecuația reacției chimice	F1: energie sau viteză	F2: real sau virtual	Coeficienți de difuzie
			c <sub>1</sub> =
			c <sub>2</sub> =

## Determinarea căldurii de topire și a capacității calorice în fază solidă

### Introducere

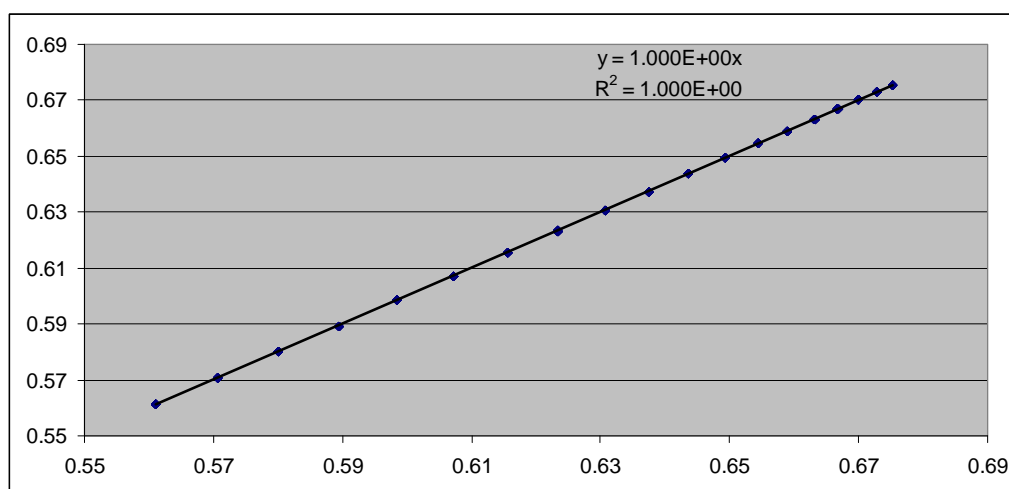
Cea mai mare parte a reacțiilor chimice au loc în prezența apei. Este astfel foarte important să se calibreze o instrumentație experimentală capabilă să măsoare transferul de căldură care are loc în urma unui proces chimic (cum este o reacție chimică) sau fizic (cum este o dizolvare) în mediu apos. Pentru a putea opera comod cu aparatura experimentală, cel mai simplu este să apelăm la un catalog de proprietăți fizice și chimice (cum este [90]) și să extragem capacitatea calorică a apei în funcție de temperatură. În acest sens, folosind un set de 399 de date ( $p$  în MPa,  $T$  în K,  $C_p$  în J/mol/K din domeniul  $p = 0.08..0.12$  și  $T = 273.16..363.16$ ) din NIST [91] s-a obținut graficul și dependența de mai jos.



$$C_p = \frac{-29.1 + 0.18 \cdot T - 3.2 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{T - 236.8} \cdot p + \frac{-15910 + 62.9 \cdot T + 0.02 \cdot T^2}{T - 236.8}$$

Fig. E8. Capacitatea calorică molară izobară a apei în funcție de presiune și temperatură

Pentru analize complexe se poate utiliza și coeficientul de conductivitate termică (v. Fig. E9).



$$\text{ThC} = \frac{0.1366 - 1.167 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2.654 \cdot 10^{-6} \cdot T^2}{T - 244.4} \cdot p + 0.4481 + \frac{0.2432}{1 + e^{\frac{T-277.7}{32.22}}} \text{ (W/m/K)}$$

Fig. E9. Conductivitatea termică a apei în funcție de presiune și temperatură (în aceleași unități)

În figura E8 se poate observa că expresia capacității calorice molare a apei la presiuni ambiante ( $p_{\text{atm}} = 0.101325 \text{ MPa}$ ) depinde în extrem de mică măsură de presiune. Se poate evidenția acest fapt aranjând termenii altfel:

$$C_p = \frac{-15910 \cdot (1 + p \cdot 0.00183) + 62.9 \cdot (1 + p \cdot 0.00286) \cdot T + 0.02 \cdot (1 - p \cdot 0.016) \cdot T^2}{T - 236.8}$$

Cum presiunea ambiantă în MPa este un număr subunitar, se poate ușor neglija efectul presiunii cu erori mai mici de 1%:

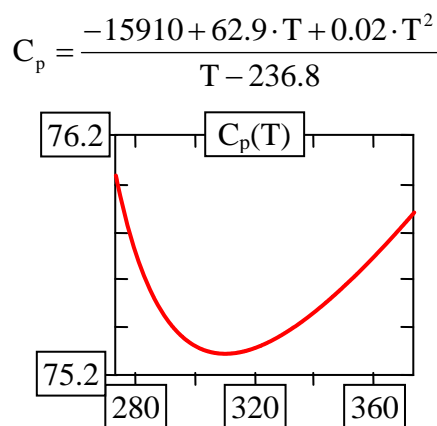


Fig. E10. Graficul dependenței  $C_p(T)$  în unități SI ( $C_p$  în J/mol/K,  $T$  în K)

Reprezentând grafic dependența obținută (Fig. E10) se poate observa că funcția capacității calorice molare de temperatură are un punct de minim chiar în zona de interes (la aproximativ 310 K adică 36.5 °C, ceea ce face cu atât mai dificil atât aproximarea și mai mult a dependenței cât și determinarea cu acuratețe a căldurilor în soluție apoasă.

Este evident în baza relației de mai sus că energia necesară depinde de temperatură. Obținerea exactă a valorii energiei necesare se poate face prin măsurători de încălzire cu ajutorul efectului termic al curentului electric așa cum a fost arătat în Fig. 36, așa încât putem folosi drept referință această relație care ne dă efectul termic al încălzirii apei pentru a obține pe baza acesteia valorile căldurilor transferate în orice proces în care se poate implica încălzirea apei.

Întrucât în laborator se vor măsura volume de apă în condiții diferite de cele standard, este utilă expresia funcției de temperatură a densității apei. În acest sens se poate folosi relația:

$$\rho(t) = 0.9874 + 0.01238 \cdot e^{0.009632 \cdot t} - 2.9 \cdot t^{1.664}; r_{\text{adj}}^2 > 0.99999; df=455; SSE \approx 0.0; t \text{ în } ^\circ\text{C}; \rho \text{ în } \text{g/cm}^3$$

valabilă pentru condiții de presiune atmosferică normală ( $101325 \text{ N/m}^2$ ) dar care poate fi folosită cu bună aproximație pentru presiunea din laborator pentru acele cazuri în care în locul masei se alege a se măsura volumul apei.

Este foarte utilă o observație experimentală cu privire la evoluția în timp a transferului de căldură. Să presupunem că supunem observației apă la 30°C și monitorizăm temperatura acesteia. În mod inevitabil, dacă temperatura ambiantă este mai mică (să spunem că este de 18°C) vor exista pierderi de căldură astfel încât temperatura nu va fi constantă în timp. Mai mult,

cu cât diferența de temperatură între mediu și vasul cu apă va fi mai mare, cu atât transferul de căldură va fi mai mare, astfel încât temperatura evoluează neliniar cu timpul.

În fapt, observația datează încă din 1701 și este cunoscută sub numele de "legea lui Newton a răcirii", [<sup>92</sup>, <sup>93</sup>] fiind pentru prima dată formulată de Sir Isaac Newton [<sup>94</sup>]:

$$\frac{d}{dt} \Delta T \propto -\Delta T \rightarrow \frac{d\Delta T}{\Delta T} \propto -dt \rightarrow \ln(\Delta T) \propto -t \rightarrow \Delta T = \alpha \cdot e^{-\beta t} + \gamma$$

Pentru  $\Delta T = T - T_{\text{atm}}$  cu  $\Delta T(t=0) = \alpha + \gamma = T_1 - T_{\text{atm}}$  (diferența inițială de temperatură între calorimetru și mediul ambiant) și  $\Delta T(t=\infty) = \gamma = 0$  (diferența finală de temperatură între calorimetru și mediul ambiant)  $\rightarrow T - T_{\text{atm}} = (T_{\text{atm}} - T_1) \cdot e^{-\beta t} \rightarrow T = T_{\text{atm}} + (T_1 - T_{\text{atm}}) \cdot e^{-\beta t}$ . În mod evident constanta  $\beta$  are o valoare negativă și este cunoscută sub numele de coeficient de transfer de căldură și pe baza acesteia a fost definită caloria. Însăși definiția caloriei [<sup>95</sup>] exprimă faptul că 1 calorie este energia necesară pentru a ridica temperatura apei cu un grad de temperatură (Celsius sau Kelvin).

În cadrul teoriei perturbațiilor dependente de timp [<sup>96</sup>] se poate arăta că dependența exponențială a temperaturii de timp la răcirea corpurilor (observată pentru prima dată de Newton la 1701) nu este decât o consecință a dependenței exponențiale a probabilității de a găsi particule cu o anumită energie când acestea se află la o anumită temperatură (formulată pentru prima dată de Boltzmann în 1868), această din urmă relație stând la baza mecanicii statistice [<sup>97</sup>]:

$$P(\varepsilon_i) = e^{-\varepsilon_i / (k_B \cdot T)} \cdot Z^{-1}, Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i / (k_B \cdot T)} \rightarrow T = T_{\text{atm}} + (T_1 - T_{\text{atm}}) \cdot e^{-\beta \tau}$$

### **Scop**

O primă aplicație în sensul utilizării apei drept referință în procesele ce implică transfer de căldură este determinarea căldurii de topire și a capacității calorice în fază solidă a apei.

### **Material și metodă**

Atâta timp cât vom folosi ecuația ce dă capacitatea calorică molară la presiune constantă a apei drept referință, procedura experimentală este extrem de simplă. Este suficient să asigurăm aceleași condiții de desfășurare pentru o serie de experimente implicând răcirea apei pentru a obține constantele dorite.

Astfel, dacă într-un prim experiment folosim o cantitate de gheață - fie aceasta  $m_1$  - a cărei temperatură este măsurată în frigider - fie aceasta  $t_1$  - și o cantitate de apă - fie aceasta  $m_2$  - a cărei temperatură este măsurată în laborator - fie aceasta  $t_2$  - care sunt amestecate, gheața se dizolvă și rezultă o nouă temperatură - fie aceasta  $t_3$  - se poate privi experimentul ca un experiment în care căldura primită de masa  $m_1$  de substanță este egală cu căldura cedată de masa  $m_2$  de substanță astfel încât ambele ajung la aceeași temperatură ( $t_3$ ) și ecuația de transfer de căldură se scrie în forma (în care  $t_0$  este temperatura de topire a gheții):

$$Q_{m1} = \Delta H_{\text{solid},m1} + \Delta H_{\text{topire},m1} + \Delta H_{\text{lichid},m1}; Q_{m2} = \Delta H_{\text{lichid},m2}; Q_{m1} + Q_{m2} = 0$$

În relațiile de mai sus s-au scris variații de entalpie întrucât variația de volum din fază solidă în fază lichidă este neglijabilă și energia cheltuită în acest proces împotriva presiunii atmosferice este neglijabilă (v. Ex.29). Dacă se exprimă acum în funcție de capacități calorice aceste variații:

$$\Delta H_{\text{solid},m1} = m_1 \cdot C_{\text{solid},p,s} \cdot (t_0 - t_1) = m_1 \cdot C_{\text{solid},p,m} \cdot (t_0 - t_1) / M_1;$$

$$\Delta H_{\text{topire},m1} = m_1 \cdot \Delta H_{\text{topire},s} = m_1 \cdot \Delta H_{\text{topire},m} / M_1;$$

$$\Delta H_{\text{lichid},m1} = m_1 \cdot C_{\text{lichid},p,s} \cdot (t_3 - t_0) = m_1 \cdot C_{\text{lichid},p,m} \cdot (t_3 - t_0) / M_1;$$

$$\Delta H_{\text{lichid},m2} = m_2 \cdot C_{\text{lichid},p,s} \cdot (t_3 - t_2) = m_2 \cdot C_{\text{lichid},p,m} \cdot (t_3 - t_2) / M_1;$$

Introducând aceste relații în expresia căldurilor ( $Q_{m1} + Q_{m2} = 0$ ) rezultă:

$$m_1 \cdot C_{\text{solid},p,m} \cdot (t_0 - t_1) / M_1 + m_1 \cdot \Delta H_{\text{topire},m} / M_1 + m_1 \cdot C_{\text{lichid},p,m} \cdot (t_3 - t_0) / M_1 + m_2 \cdot C_{\text{lichid},p,m} \cdot (t_3 - t_2) / M_1 = 0 \rightarrow$$

$$C_{\text{solid},p,m} \cdot (t_0 - t_1) + \Delta H_{\text{topire},m} + C_{\text{lichid},p,m} \cdot ((t_3 - t_0) + (m_2 / m_1) \cdot (t_3 - t_2)) = 0$$

În formă integrală folosind expresia capacității calorice molare în funcție de temperatură pentru faza lichidă:

$$C_{\text{solid},p,m} \cdot (t_0 - t_1) + \Delta H_{\text{topire},m} = \frac{m_2}{m_1} \cdot \int_{T_3}^{T_2} \frac{-15910 + 62.9 \cdot T + 0.02 \cdot T^2}{T - 236.8} dT - \int_{T_0}^{T_3} \frac{-15910 + 62.9 \cdot T + 0.02 \cdot T^2}{T - 236.8} dT$$

Relația de mai sus arată că pentru determinarea simultană a  $C_{\text{solid},p,m}$  și  $\Delta H_{\text{topire},m}$  este necesar și suficient ca să se aleagă două temperaturi de pornire ale fazei solide (a gheții).

Fie astfel două experimente, în care cantitatea evaluabilă complet este:

$$Q(m_1, m_2, T_2, T_3) = \frac{m_2}{m_1} \cdot \int_{T_3}^{T_2} \frac{-15910 + 62.9 \cdot T + 0.02 \cdot T^2}{T - 236.8} dT - \int_{T_0}^{T_3} \frac{-15910 + 62.9 \cdot T + 0.02 \cdot T^2}{T - 236.8} dT$$

Cu aceste două cantități, provenite din două experimente (A și B) cu temperaturi ale gheții diferite, avem:

$$C_{\text{solid},p,m} \cdot (t_0 - t_{1A}) + \Delta H_{\text{topire},m} = Q_A; Q_A = Q(m_{1A}, m_{2A}, T_{2A}, T_{3A})$$

$$C_{\text{solid},p,m} \cdot (t_0 - t_{1B}) + \Delta H_{\text{topire},m} = Q_B; Q_B = Q(m_{1B}, m_{2B}, T_{2B}, T_{3B})$$

din care rezultă expresiile pentru  $C_{\text{solid},p,m}$  și  $\Delta H_{\text{topire},m}$ :

$$C_{\text{solid},p,m} = -\frac{Q_A - Q_B}{t_A - t_B}; \Delta H_{\text{topire},m} = Q_A + (Q_A - Q_B) \frac{t_0 - t_A}{t_A - t_B}$$

### ***Aparatură experimentală***

Se folosesc 1 pahar Berzelius și un termometru.

### ***Mod de lucru***

Se parcurg următorii pași:

- ÷ Se măsoară un volum de apă aproximativ egal cu dublul unui cub de gheață; se notează volumul apei ( $V_1$ );
- ÷ Se încălzește apa la o temperatură de aproximativ 40°C; se introduce în paharul Berzelius unde se află și termometrul; se notează de aici încolo pentru 20 minute temperatura ( $t$ ) și

timpul ( $\tau$ );

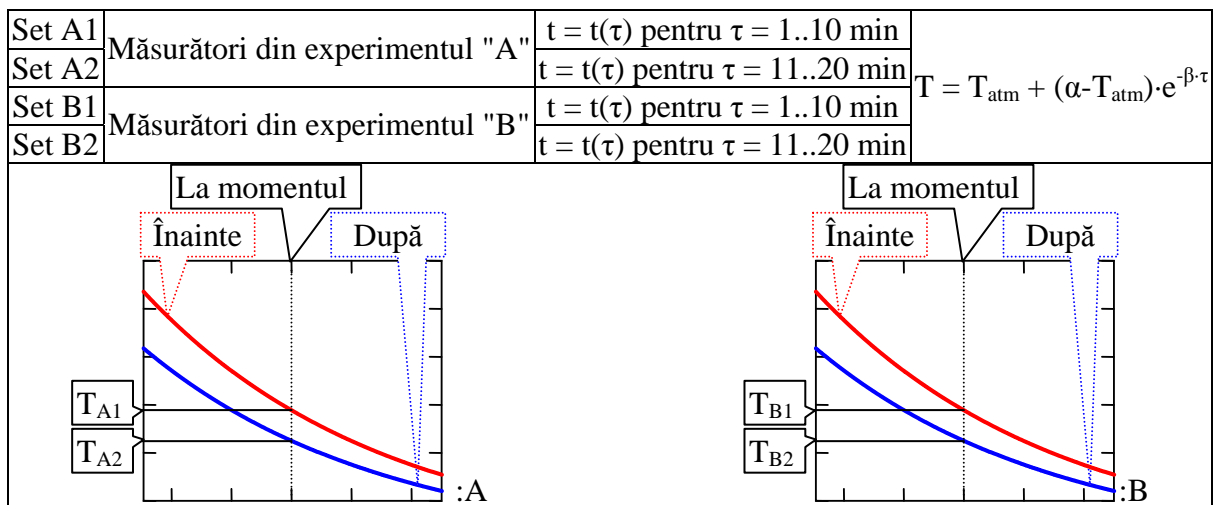
- ÷ Între timp în apropierea minutului 10 se obține o bucată de gheață aflată la o anumită temperatură; se notează temperatura gheții ( $t_{1A}$ ); se introduce în apă între minutul 10 și 11;
- ÷ Se măsoară volumul apei după topirea gheții; se notează volumul apei ( $V_2$ );
- ÷ Se repetă procedura pentru o altă bucată de gheață aflată la altă temperatură inițială;
- ÷ Rezultatele se trec într-un tabel de forma:

Experimentul "A"		Experimentul "B"	
$V_{1A} =$	$V_{2A} =$	$V_{1B} =$	$V_{2B} =$
Momente de timp ( $\tau$ )	Temperaturi (t)	Momente de timp ( $\tau$ )	Temperaturi (t)
$\tau_{A0} =$	$t_{A0} =$	$t_{B0} =$	$t_{B0} =$
$\tau_{A1} =$	$t_{A1} =$	$t_{B1} =$	$t_{B1} =$
...	...	...	...
$\tau_{An} =$	$t_{An} =$	$t_{Bn} =$	$t_{Bn} =$

### Analiza datelor

Procedura de analiză a datelor este descrisă în continuare:

- ÷ Se reprezintă grafic dependențele temperaturii de timp pentru cele două experimente folosind 4 seturi de date:



- ÷ Se modelează cu un program de modelare pentru cea mai mică eroare de aproximare a ecuației din tabelul de mai sus (legea lui Newton a răcirii), se identifică necunoscutele (A și B caracteristică fiecărui set de date în parte), se notează valorile acestora și se interpretează diferențele observate:

Set	Experiment	$\alpha$	$\beta$	Discuție
A1	A	$\alpha_1 =$	$\beta_1 =$	
A2	A	$\alpha_2 =$	$\beta_2 =$	
B1	B	$\alpha_3 =$	$\beta_3 =$	
B2	B	$\alpha_4 =$	$\beta_4 =$	

- ÷ Se obțin din ecuațiile modelelor valorile temperaturilor corespunzătoare momentului de timp 10.5 minute (când se presupune că s-au amestecat gheața cu apa) prin înlocuire simplă a timpului (10.5) în ecuații;

Set	Experiment	Moment: $\tau = 10.5$ min.	Călduri	Entalpia de topire	Capacitatea calorică a gheții
A1	A	$T_{A1} = 273 + t_{A1}(10.5)$	$Q_A =$		
A2	A	$T_{A2} = 273 + t_{A2}(10.5)$			
B1	B	$T_{B1} = 273 + T_{B1}(10.5)$	$Q_B =$		
B2	B	$T_{B2} = 273 + T_{B2}(10.5)$			

÷ Cu valorile temperaturilor se calculează căldurile conform ecuațiilor:

$$f(T) = \frac{-15910 + 62.9 \cdot T + 0.02 \cdot T^2}{T - 236.8}, \quad Q(V_1, V_2, T_{E1}, T_{E2}) = \left( \frac{V_2 \cdot \rho(t_{f2})}{V_1 \cdot \rho(t_{atm})} - 1 \right) \cdot \int_{T_{E2}}^{T_{E1}} f(T) dT - \int_{273}^{T_{E2}} f(T) dT$$

unde în locul lui E1 și al lui E2 se pune A1 și A2 pentru experimentul A (când rezultă  $Q_A$ ) și se pune B1 și B2 pentru experimentul B (când rezultă  $Q_B$ ) și unde  $t_{f2}$  este temperatura apei la momentul măsurătorii de volum după topire,  $t_{atm}$  este temperatura ambiantă iar densitatea se calculează cu relația (temperaturi în °C):  $\rho(t) = 0.9874 + 0.01238 \cdot e^{0.009632 \cdot t} - 2.9 \cdot t^{1.664}$ . Dacă ambele măsurători de volum se fac la aceeași temperatură (a doua măsurătoare de volum se face după ce apa s-a răcit la temperatura ambiantă) calculul raportului densităților nu mai este necesar; se ia 1 pentru valoarea raportului ( $\rho(t_{atm})/\rho(t_{atm}) = 1$  pentru orice  $t_{atm}$ );

÷ Valorile entalpiei de topire ( $\Delta H_{topire}$ ) și capacității calorice a gheții se obțin din călduri și temperaturile de după dizolvare ( $t_0 = 0^\circ\text{C}$ ):

$$C_{\text{solid,p,m}} = \frac{Q_A - Q_B}{t_{B2} - t_{A2}}; \quad \Delta H_{\text{topire,m}} = Q_A + (Q_A - Q_B) \frac{t_{A2} - t_0}{t_{B2} - t_{A2}}$$

## Determinarea transferului de căldură în soluții și calibrarea instrumentației

### Introducere

S-a arătat (v. Fig. E10) că dependența capacității calorice a apei (în J/mol/K) de temperatură (în K) este dată de ecuația:

$$C_p = \frac{-15910 + 62.9 \cdot T + 0.02 \cdot T^2}{T - 236.8}$$

Din nou, pentru a calibra o procedură experimentală implicând un calorimetru, sunt necesare o serie de referințe. Una dintre ele o poate reprezenta variația de temperatură observată în apă. În general însă, pe lângă mediul de reacție (apa) calorimetrele au și o serie de alte materiale care au scopul de a izola de mediul exterior, însă nici aceste materiale nu sunt scutite de absorbția de căldură, chiar dacă aceasta este realizată în mult mai mică măsură decât apa.

O modalitate de a determina proporționalitatea între creșterea de temperatură și transferul de căldură ce are loc în calorimetru este încălzirea electrică a calorimetrului. Însă și aici pot apare o serie de piedici în determinarea precisă a valorilor implicate, cum ar fi pierderile în sistemul de încălzire și în exteriorul acestuia, etc. O modalitate mai simplă la dispoziția unui experiment de laborator o reprezintă folosirea unor valori experimentale determinate în anumite condiții de experiment pentru dizolvarea unor electroliți.

Așa cum s-a arătat mai sus, efectul presiunii este de neglijat, așa încât pentru aceste determinări bazate pe valori cunoscute din literatură este important să se reconstruiască condițiile de experiment în ceea ce privește valoarea temperaturii (care s-a observat că are un efect consistent).

O altă problemă o reprezintă concentrația. Căldura de dizolvare depinde de cantitatea de solvent. De obicei căldurile de dizolvare se dau la diluție infinită [98], însă în laborator nu putem asigura condiții pentru desfășurarea unui experiment la diluție infinită și astfel trebuie să aplicăm corecții de diluție finită.

Pentru căldurile molare de dizolvare pentru o serie de electroliți, așa cum au fost ele determinate experimental [99] au fost obținute ecuații de variație cu concentrația, și care, oricare dintre acestea, poate servi la calibrarea calorimetrului. Determinările experimentale au fost făcute la temperatură și presiune ambiante standard ( $T = 298.15 \text{ K}$ ;  $p = 10^5 \text{ N/m}^2$ ).

Figura următoare (Fig. E11) redă ecuațiile căldurilor de dizolvare (exprimate în cal/mol) la diluție finită, în care concentrația este exprimată sub formă de concentrație molală în mol de solut per kg de apă):  $b = n_{\text{solut}}/m_{\text{solvent}}$ . În aplicații se va folosi conversia caloriei la joule  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ .

Substanța $\Delta H_{diz}(b)$	$b = 0$	$0 \leq b \leq 1$	Statistici ( $b \neq 0$ )
HClO <sub>4</sub>	-21215	$-21841 + 624 \cdot e^{-0.76 \cdot x} + 288 \cdot x^{0.405}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=36
HI	-19520	$-19529 + 228 \cdot x^{0.32}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=26; see=4.1
HCl	-17888	$-17886 + 395 \cdot x^{0.48}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=26; see=2.7
HF	-14700	$-11676 - 2537 \cdot e^{-x/0.0062}$	$r^2_{adj} > 0.93$ ; df=26; see=217
KOH	-13769	$-13783 + 226 \cdot x^{0.28}$	$r^2_{adj} > 0.98$ ; df=26; see=6.3
NaOH	-10637	$-10528 - 96.5 \cdot e^{-x/0.036}$	$r^2_{adj} > 0.94$ ; df=26; see=8.7
HNO <sub>3</sub>	-7954	$-7838 - 99 \cdot e^{-x/0.0635}$	$r^2_{adj} > 0.96$ ; df=26; see=7.1
NH <sub>4</sub> OH	-7290	$-8138 + x^{-0.65}$	$r^2_{adj} > 0.96$ ; df=24; see=4.4
NH <sub>3</sub>	-7290	$-8138 + 0.9 \cdot x^{-0.66}$	$r^2_{adj} > 0.97$ ; df=24; see=4.9
NaOH·H <sub>2</sub> O	-5118	$-5009 - 97 \cdot e^{-x/0.036}$	$r^2_{adj} > 0.94$ ; df=26; see=8.8
KF	-4238	$-4254 - 213 \cdot x^{0.25}$	$r^2_{adj} > 0.97$ ; df=26; see=8.1
CH <sub>3</sub> COONa	-4140	$-4145 + 370 \cdot x^{0.42}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=26; see=3.4
CH <sub>3</sub> COOK	-3665	$-3664 + 431 \cdot x^{0.49}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=26; see=1.9
KOH·H <sub>2</sub> O	-3500	$-3514 + 225 \cdot x^{0.275}$	$r^2_{adj} > 0.98$ ; df=26; see=6.4
KOH·1.5H <sub>2</sub> O	-2500	$-2514 + 224 \cdot x^{0.275}$	$r^2_{adj} > 0.98$ ; df=26; see=6.4
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	-570	$-524 + 491 \cdot x^{0.45}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=26; see=12
CH <sub>3</sub> COOH	-360	$-447 + 86 \cdot e^{0.5 \cdot x} + 75 \cdot x^{0.055}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=63
HCOOH	-205	$-204 + 47 \cdot x^{0.155}$	$r^2_{adj} > 0.94$ ; df=26; see=2.6
NaF	218	$-920 + 1138 \cdot e^{-0.46 \cdot x} + 491 \cdot x^{0.51}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=26; see=8.3
NaCl	928	$-448 + 1375 \cdot e^{-0.34 \cdot x} + 375 \cdot x^{0.46}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=7.7
NH <sub>4</sub> I	3280	$2740 + 541 \cdot e^{-1.25 \cdot x} + 471 \cdot x^{0.53}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=22; see=40
NaNO <sub>2</sub>	3320	$3391 + 91 \cdot e^{-0.5 \cdot (x-0.21)/0.08} - 323 \cdot x$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=10 <sup>3</sup>
NH <sub>4</sub> Cl	3533	$3060 + 472 \cdot e^{-0.35 \cdot x} + 276 \cdot x^{0.42}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=12
NH <sub>4</sub> Br	4010	$3669 + 341 \cdot e^{-0.88 \cdot x} + 309 \cdot x^{0.44}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=22; see=18
KCl	4115	$2893 + 1221 \cdot e^{-0.346 \cdot x} + 342 \cdot x^{0.446}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=7.6
CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O	4700	$4140 + 561 \cdot e^{-0.34 \cdot x} + 511 \cdot x^{0.52}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=13
NaIO <sub>3</sub>	4850	$(4854 + 9.3 \cdot 10^5 \cdot x)/(1 + 190 \cdot x + 39.5 \cdot x^2)$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=16; see=35
KI	4860	$3299 + 1560 \cdot e^{-0.4 \cdot x} + 328 \cdot x^{0.44}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=12
KIO <sub>3</sub>	4860	$4968 - 80.7 \cdot e^{x/0.107} - 24.4 \cdot e^{-x/0.0025}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=15; see=52
NaNO <sub>3</sub>	4900	$3110 + 1789 \cdot e^{-0.46 \cdot x} + 297.5 \cdot x^{0.42}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=20
AgNO <sub>3</sub>	5400	$3811 + 1588 \cdot e^{-0.53 \cdot x} + 116.6 \cdot x^{0.3}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=24
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	6140	$4335 + 1805 \cdot e^{-0.47 \cdot x} + 402 \cdot x^{0.49}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=17
KNO <sub>3</sub>	8340	$6480 + 1858 \cdot e^{-0.64 \cdot x} + 166 \cdot x^{0.32}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=70
KClO <sub>3</sub>	9890	$(33.7 + 9932 \cdot x - 389 \cdot x^2 - 2177 \cdot x^3 + 1727 \cdot x^4)/(x + 0.0034)$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=24; see=1.6
KMnO <sub>4</sub>	10410	$9697 + 728 \cdot e^{-x/0.007/0.5}$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=21; see=82
KClO <sub>4</sub>	12200	$(26.2 + 12232 \cdot x - 1481 \cdot x^2)/(x + 0.002147)$	$r^2_{adj} > 0.99$ ; df=15; see=16

Fig. E11. Variația căldurii molare de dizolvare (în cal/mol) cu concentrația molară finală

### Scop

Desfășurarea procedurii experimentale de calibrare a calorimetrului și de determinare a constantei acestuia de transfer de căldură din valori cunoscute ale căldurilor de dizolvare.

### Material și metodă

Procesul de dizolvare este întotdeauna însoțit de transfer de căldură (v. Fig. 36). În acest sens, folosind valori experimentale de referință (v. Fig. E11) se poate determina cu o precizie bună capacitatea calorică a calorimetrului. Se poate face reprezentarea dependenței capacității calorice a apei în funcție de temperatură din unități absolute (Fig. E10) în unități relative în raport cu valoarea medie pe domeniul de temperatură 273..363 K (Fig. E12).

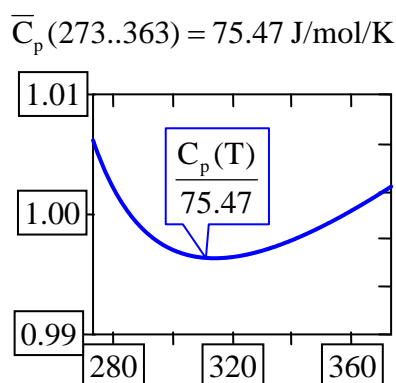


Fig. E12. Variația capacității calorice a apei în raport cu valoarea sa medie

Se poate astfel observa că abaterea față de valoarea medie a capacității calorice a apei pe domeniul de temperatură 273..363 K este mai mic de 1%, ceea ce este o eroare acceptabilă într-un experiment demonstrativ, astfel încât se poate folosi în analiza datelor valoarea medie în locul funcției de temperatură pentru capacitatea calorică. A nu se confunda însă cu valoarea capacității calorice la temperatura medie, care așa cum o arată graficul din Fig. E12 este cea mai defavorabilă alegere, capacitatea calorică a apei atingându-și un minim în jurul temperaturii medii din acest domeniu de temperatură ( $C_p(310\text{K}) = \text{min.} = 75.29 \text{ J/mol/K}$ ).

Substanțele din Fig. E11 cu valori pozitive ale entalpiei de dizolvare absorb căldură prin dizolvare iar substanțele cu valori negative pun în libertate căldură la dizolvare. Deoarece valorile din Fig. E11 sunt date la 25°C, experimentul de calibrare al calorimetrului trebuie să îl realizăm la această temperatură pentru a ne putea folosi de aceste valori.

Să presupunem că introducem în calorimetru o soluție la 30°C și monitorizăm temperatura acesteia. În mod inevitabil, dacă temperatura ambiantă este mai mică (să spunem că este de 18°C) vor exista pierderi de căldură astfel încât temperatura în calorimetru în funcție de timp nu va fi constantă. Mai mult, cu cât diferența de temperatură între mediu și calorimetru va fi mai mare, cu atât transferul de căldură va fi mai mare, astfel încât temperatura evoluează neliniar cu timpul ("legea lui Newton a răcirii"):

$$\frac{d}{dt} \Delta T \propto -\Delta T \rightarrow \frac{d\Delta T}{\Delta T} \propto -dt \rightarrow \ln(\Delta T) \propto -t \rightarrow \Delta T = \alpha \cdot e^{-\beta t} + \gamma \rightarrow T = T_{\text{atm}} + (T_1 - T_{\text{atm}}) \cdot e^{-\beta t}$$

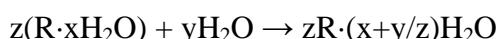
În studiul proceselor de transfer de căldură [100] se folosesc 3 coeficienți și ceea ce Newton a stabilit este o lege empirică de variație care nu ține seama de tipul de material și dimensiuni:

- ÷ Conductivitatea termică, care este coeficientul de proporționalitate între variația în timp a căldurii transferate și valoarea cu semn schimbat a variației de temperatură cu distanța la unghi drept cu direcția de transfer a căldurii ( $k$  în  $(\partial Q/\partial t)_{\perp x} = -k \cdot (\partial T/\partial x)$ , reprezentat în Fig. E9);
- ÷ Conductanța termică, care este variația în timp a căldurii transferate printr-un strat de o

suprafață (S) și grosime (w) date când stratul delimitează o diferență de temperatură de 1 K (dacă g este conductanța termică atunci  $g = k \cdot S/w$ );

- ÷ Coeficientul de transfer de căldură, care este variația în timp a căldurii transferate printr-un strat de o grosime (w) dată când stratul delimitează o diferență de temperatură de 1 K (dacă h este coeficientul de transfer de căldură atunci  $h = k/w$ ).

În cadrul experimentului se va folosi drept material de referință pentru calibrarea calorimetrului una din substanțele din Fig. E11. Pentru oricare dintre aceste substanțe, procesul de dizolvare la presiune constantă urmează modelul descris în Fig. 36. Fie R una din substanțele din Fig. E11. Referind doar momentul inițial și cel final al procesului de dizolvare, ecuația de dizolvare poate fi scrisă în forma:



Pentru o masă  $m_1$  de solut ( $R \cdot xH_2O$ ) și o masă  $m_2$  de solvent ( $y \cdot H_2O$ ), ambele exprimate în grame, valorile lui x, y și z se obțin pe calea:

- ÷ x: numărul de molecule de apă din formula chimică a solutului; din Fig. E11 (x = 0, 1, 1.5 sau 3);
- ÷ y și z: întreaga apă introdusă în calorimetru participă la dizolvare; astfel coeficienții y și z sunt numerele de moli de substanțe introduse în calorimetru;
- ÷  $H_2O$ :  $y = m(H_2O)/M(H_2O) = m_2/18$  (mol);
- ÷  $R \cdot xH_2O$ :  $z = m(R \cdot xH_2O)/M(R \cdot xH_2O) = m_1/(18 \cdot x + M(R))$  (mol);

Concentrația molară, exprimată în moli de solut per kilogram de solvent este dată de relația:

$$b = \frac{n(R \cdot xH_2O)}{m(H_2O)} = \frac{m_1/(18 \cdot x + M(R))}{m_2 \cdot 10^{-3}} = \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{10^3}{18 \cdot x + M(R)}$$

Raportul între numărul de molecule de apă și cele de solvent la sfârșitul dizolvării este, conform ecuației reacției de dizolvare, (x+y/z) la 1:

$$r = r_{H_2O:R} = x + \frac{y}{z} = x + \frac{m_2/18}{m_1/(18 \cdot x + M(R))} = x + \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{18 \cdot x + M(R)}{18} = x + \frac{m_2}{m_1} \cdot \left(x + \frac{M(R)}{18}\right)$$

În mod evident, relația între concentrația molară și raportul de dizolvare este:

$$r - x = \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{18 \cdot x + M(R)}{18} = \frac{1}{b} \cdot \frac{10^3}{18} \rightarrow b = \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{18 \cdot x + M(R)}{18} = \frac{10^3}{18(r - x)}$$

Întrucât în laborator se vor măsura volume de apă în condiții diferite de cele standard, este utilă expresia funcției de temperatură a densității apei. În acest sens se poate folosi relația:

$$\rho(t) = 0.9874 + 0.01238 \cdot e^{0.009632 \cdot t} - 2.9 \cdot t^{1.664}; r^2_{adj} > 0.99999; df=455; SSE \approx 0.0; t \text{ în } ^\circ C; \rho \text{ în } g/cm^3$$

valabilă pentru condiții de presiune atmosferică normală (101325 N/m<sup>2</sup>) dar care poate fi folosită cu bună aproximație pentru presiunea din laborator.

### Aparatură experimentală

Se folosește un calorimetru obișnuit, fără sistem de încălzire și fără agitator mecanic la care se adaugă o eprubetă (v. Fig. E13), o balanță pentru cântărirea masei de solut, un cilindru gradat pentru măsurarea volumului de solvent (existente în dotarea laboratorului) și un cronometru.

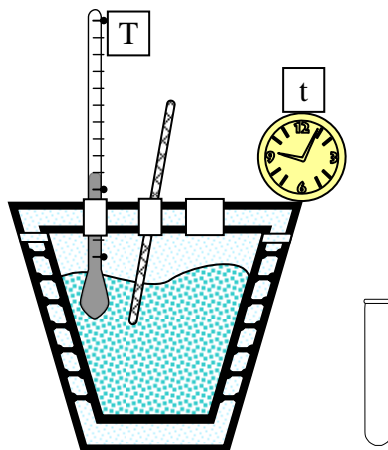


Fig. E13. Instrumentația pentru calibrarea calorimetrului

### Mod de lucru

Se parcurg următorii pași:

- ÷ Se măsoară cu cilindrul gradat un volum de apă distilată astfel încât să umple  $\frac{2}{3}$  din volumul vasului din calorimetru; se notează volumul acesteia ( $V_2$ );
- ÷ Se citește temperatura ambiantă; se notează valoarea acesteia ( $T_{\text{atm}}$ );
- ÷ Se încălzește apa la aproximativ  $30^\circ\text{C}$ ;
- ÷ Se introduce în calorimetru;
- ÷ Se măsoară din minut în minut temperatura până când temperatura ajunge la valoarea de  $20^\circ\text{C}$ ; se notează aceste valori ( $\tau_i$ ) $_{0 \leq i \leq n}$  și ( $t_i$ ) $_{0 \leq i \leq n}$  într-un tabel de forma:

Exp.1	Momente de timp ( $\tau$ )	Temperaturi ( $t$ )
Experimentul cu apă distilată	$\tau_0 =$	$t_0 =$
	$\tau_1 =$	$t_1 =$
	...	...
	$\tau_n =$	$t_n =$

- ÷ Se alege o substanță etalon din cele prezentate în Fig. E11 astfel încât valoarea căldurii molare de dizolvare să aibă o valoare absolută cât mai mare; cele cu valori pozitive ale căldurii de dizolvare se răcesc (absorb căldură) la dizolvare, iar cele cu valori negative se încălzesc (degajă căldură); dacă se alege o substanță care absoarbe căldură, se încălzește din nou apa la peste  $25^\circ\text{C}$  (la aproximativ  $30^\circ\text{C}$ ) altfel se lasă în calorimetru (la aproximativ  $20^\circ\text{C}$ );
- ÷ Se folosește balanța analitică pentru a cântări maxim 10 g de substanță; etalon; se notează masa acesteia ( $m_1$ );

- ÷ Se introduce în calorimetru eprubeta, se lasă 1 minut să se atingă echilibrul termic după care se măsoară din nou din minut în minut temperatura pe durata a 10 minute; se notează aceste valori într-un tabel de forma:

Exp.2A	Timp ( $\tau$ )	Temperatură (t)	Exp.2B	Timp ( $\tau$ )	Temperatură (t)
Experimentul de dizolvare Înainte de dizolvare	$\tau_0 =$	$t_0 =$	Experimentul de dizolvare După dizolvare	$\tau_{10} =$	$t_{10} =$
	$\tau_1 =$	$t_1 =$		$\tau_1 =$	$t_{11} =$
	...	...		...	...
	$\tau_9 =$	$t_9 =$		$\tau_{19} =$	$t_{19} =$

- ÷ În minutul 10 se scoate eprubeta și se golește conținutul acesteia (solutul) în calorimetru; se agită conținutul;
- ÷ Se măsoară în continuare temperatura încă pentru 10 minute; se notează aceste valori în continuarea celor anterioare.

### ***Analiza datelor***

Se parcurg următorii pași în analiză:

- ÷ Se calculează masa de apă ( $m_2$ ) din volum ( $V_2$ ) și densitatea la temperatura ambiantă  $\rho(t_{atm})$ ;
- ÷ Se calculează concentrația molală a soluției obținute în urma dizolvării;
- ÷ Se calculează numărul de molecule de apă ce corespund la o moleculă de solut;
- ÷ Rezultatele se trec într-un tabel de forma:

$m_1$ (în g)	$V_1$ (în $cm^3$ )	$t_{atm}$ (în $^{\circ}C$ )	$\rho(t_{atm})$ (în $g/cm^3$ )	$m_2$ (în g)	$b$ (în mol/kg)	$r$
$m_1 =$	$V_1 =$	$t_{atm} =$	$\rho =$	$m_2 =$	$b =$	$r =$

- ÷ Se folosește un program pentru reprezentarea grafică a valorilor obținute în cele două experimente (cum este DataPlot [<sup>101</sup>]);
- ÷ Se realizează o analiză neliniară folosind un program de modelare (cum este SlideWrite [<sup>102</sup>]) pentru obținerea coeficientului de pierdere în temperatură (ecuația lui Newton) folosind datele din experimentul Exp.1; se notează ecuația modelului (Mod.1);
- ÷ Se realizează o analiză neliniară folosind un program de modelare pentru obținerea coeficientului de pierdere în temperatură (ecuația lui Newton) folosind datele din experimentul Exp.2A; se notează ecuația modelului (Mod.2);
- ÷ Se realizează o analiză neliniară folosind un program de modelare pentru obținerea coeficientului de pierdere în temperatură (ecuația lui Newton) folosind datele din experimentul Exp.2B; se notează ecuația modelului (Mod.3);
- ÷ Se trec și se discută rezultatele într-un tabel în forma:

$t = t(\tau)$	Ecuția de model	Coeficient $\alpha$	Coeficient $\beta$	Discuție (cu privire la diferențe)
Exp.1	$t = t_{atm} + (\alpha - t_{atm}) \cdot e^{-\beta \cdot \tau}$	$\alpha_1 =$	$\beta_1 =$	
Exp.2A		$\alpha_{2A} =$	$\beta_{2A} =$	
Exp.2B		$\alpha_{2B} =$	$\beta_{2B} =$	

- ÷ Modelele rezultate se reprezintă grafic când se obțin reprezentări în forma ilustrată de fig. E14;

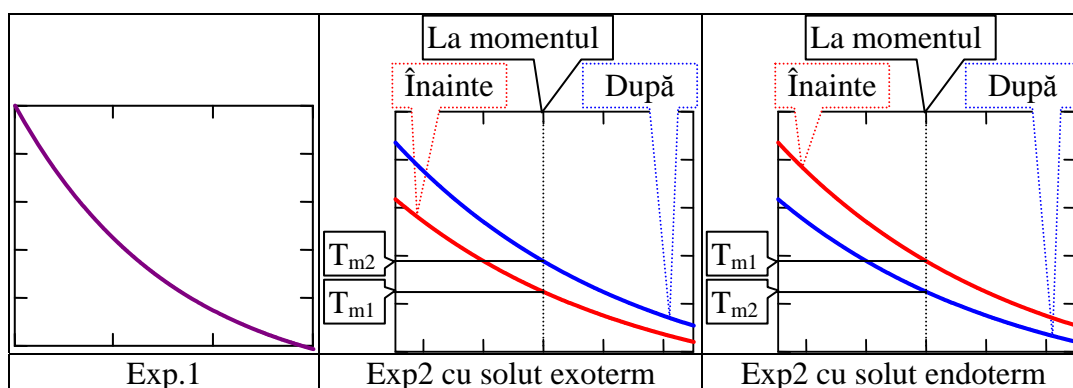


Fig. E14. Interpretarea rezultatelor

- ÷ Din ecuațiile de modele ale celui de-al doilea experiment se obține diferența de temperatură ( $t_{m2} - t_{m1}$ ) la momentul dizolvării;
- ÷ Se evaluează transferul de căldură în soluție ( $\Delta H_{sol}$ ) pe baza capacităților calorice molare; pentru aceasta se folosește discuția cu privire la diferențe pentru a obține o relație între capacitatea calorică a apei distilate și cea a soluției obținute după dizolvare; se notează valoarea raportului capacităților calorice (masice) cu  $\xi$  (valoarea lui  $\xi$  trebuie să fie apropiată de 1); se folosește expresia capacității calorice a apei în funcție de temperatură pentru a obține valoarea transferului de căldură ce însoțește dizolvarea:

$$\frac{\Delta H_{sol}}{m_1 + m_2} = \int_{T_{m1}}^{T_{m2}} C_{p,s,soluție}(T) dT = \frac{\xi \cdot m_1}{m_1 + m_2} \int_{T_{m1}}^{T_{m2}} C_{p,s,apa}(T) dT; C_{p,s,apa}(T) = \frac{C_{p,m,apa}(T)}{M(H_2O)}$$

$$\Delta H_{sol} = \xi \cdot \frac{m_1}{M(H_2O)} \cdot \int_{T_{m1}}^{T_{m2}} C_{p,m,apa}(T) dT = \xi \cdot \frac{m_1}{M(H_2O)} \cdot \int_{T_{m1}}^{T_{m2}} \frac{-15910 + 62.9 \cdot T + 0.02 \cdot T^2}{T - 236.8} dT$$

- ÷ Se evaluează transferul de căldură în soluție pe baza căldurii de dizolvare ( $\Delta H_{diz}$ ). Se evaluează transferul de căldură din ecuația entalpiei de dizolvare a substanței alese drept etalon (Fig. E11) folosind valoarea concentrației molale (b) determinate anterior.

$$\Delta H_{diz}(n_1, b) = n_1 \cdot \Delta H_{diz}(b); n_1 = \frac{m_1}{18 \cdot x + M(R)}$$

- ÷ Se trec și se discută rezultatele într-un tabel de forma:

Substanța (din Fig. E11)	Număr de moli (n)	Temperaturi (în K)	Molalitate (în mol/kg)	$\Delta H$ (totale și molare) (exprimate în J și în J/mol)		$C = \Delta H/\Delta T$
	n =	$T_{m1} =$ $T_{m2} =$	b =	$\Delta H_{sol} =$ $\Delta H_{sol,m} =$	$\Delta H_{diz} =$ $\Delta H_{diz,m} =$	$C_{sol} =$ $C_{diz} =$
Discuție (cu privire la diferențe):						
Valoarea constantei calorimetrului (diferențe):						

### Discuție

Dacă se consideră două efecte: cel de răcire exponențială și cel de încălzire constantă datorată unei agitări mecanice constante atunci cel puțin cele două segmente ale observației (înainte și după dizolvare) sunt de fapt modelate corect funcție sumă dintre o exponențială și o

liniară. Dacă se include în model și procesul de dizolvare însuși (v. Fig. 37), atunci și acesta la rândul lui se poate aproxima foarte bine de o sumă între o exponențială și o funcție putere. De exemplu pentru datele reprezentate în Fig. 37 ecuația de model care aproximează foarte bine variația (față de momentul inițial) al energiei (termice) per moleculă din sistem este:

$$\varepsilon_x = 0.4185 - 0.4002 \cdot e^{1.384 \cdot x} + 2.472 \cdot x^{0.9806} \quad (r^2_{\text{adj}} > 0.99999; \text{df} = 96; s < 0.0001)$$

în care  $x$  este fracția de molecule deja dizolvate.

Această observație face ca procesul de dizolvare să fie modelat la un mai bun nivel de rafinament, pentru cele 3 faze de desfășurare ale acestuia, de următoarele ecuații:

Înainte de dizolvare, $t(\tau)$	În timpul dizolvării, $t(\tau)$	După dizolvare, $t(\tau)$
$= a_0 + b_0 \cdot e^{-c_0 \cdot \tau} + d_0 \cdot \tau$	$= a_1 + b_1 \cdot e^{-c_1 \cdot \tau} + d_1 \cdot \tau + e_1 \cdot e^{f_1 \cdot \tau} + g_1 \cdot \tau^{h_1}$	$= a_2 + b_2 \cdot e^{-c_2 \cdot \tau} + d_2 \cdot \tau$

în care valorile parametrilor de model nu sunt independente. O primă relație este între  $a_0$  și  $a_2$  așa cum o arată ecuația clasică a răcirii:  $t = t_{\text{atm}} + (t_1 - t_{\text{atm}}) \cdot e^{-\beta \cdot \tau}$  ceea ce arată că valorile  $a_0$  și  $a_2$  sunt determinate de condițiile experimentale ( $a_0 = a_2 = t_{\text{atm}}$ , temperatura ambiantă) și nu de maximizarea agreementului între observații și model. Între coeficientul linear temperatură vs. timp  $d_0$  și  $d_2$  trebuie să existe o relație care leagă masele inițială și finală și capacitățile calorice specifice (inițială și finală). Pentru diluții mari se poate aproxima că  $d_0/d_2 \approx m_f/m_i$  ( $d_0 \cdot m_i \approx d_2 \cdot m_f$ ) unde  $m_i$  și  $m_f$  sunt masa inițială și finală de apă din calorimetru. Mai mult, între coeficienții exponențialelor ( $c_0$  și  $c_2$ ) trebuie să se regăsească o aceeași ecuație de dependență ( $c_0/c_2 \approx m_f/m_i$ ).

Chiar dacă pare că problema se complică, în fond ea se simplifică dacă se folosește o analiză riguroasă de model și se măsoară suficiente observații experimentale. Astfel, pentru obținerea dependenței înainte de dizolvare este suficient ca să se colecteze destule observații înainte de adăugarea solutului pentru a se obține valorile coeficienților din modelul de dependență. Pentru ecuația de model după dizolvare, cu cât ne situăm mai departe de momentul adăugării solutului, cu atât este mai mare șansa ca ecuația de după dizolvare să fie ecuația de model, astfel încât pornind cu ultimele observații experimentale (perechi de valori temperatură - timp) de după dizolvare și cu valorile inițiale ale constantelor extrase din primul model ( $a_2 = a_0$ ,  $c_2 = c_0 \cdot m_i/m_f$ ,  $d_2 = d_0 \cdot m_i/m_f$ ) se adaugă în ordine inversă perechi de valori temperatură - timp și se reface modelul până când semnificația statistică dată de raportul varianțelor (statistica Fisher F) își atinge maximul. Acest moment de timp, reprezentat de ultima pereche adăugată, poate fi considerat drept primul moment de după dizolvare. Odată obținute cele două ecuații de model (înainte și după dizolvare) porțiunea de estimare delimitată de cele două în intervalul de timp al dizolvării reprezintă o serie de estimate ale căldurii de dizolvare. Pentru minimizarea erorii experimentale, se poate alege acea valoare care face în această porțiune arii egale între cele două grafice. În mod similar se pot identifica relații care să lege și coeficienții modelului de dizolvare (de exemplu  $2 \cdot d_1 \approx d_0 + d_2$ ).

## Determinarea căldurii de reacție

### Introducere

Este de dorit ca să se determine experimental variația de entalpie  $\Delta H$  (sau de energie  $\Delta E$ ) care însoțește o schimbare izotermă în starea unui sistem, în care are loc o reacție chimică:

Sistem	A + B	→	C + D
Stare	inițială		finală
Temperaturi	$T_0$		$T_0$
Entalpie	$H_i$	$\Delta H$	$H_f$

Dacă  $\Delta H$  este variația de entalpie și  $n$  este numărul de moli ai reactantului minoritar reprezentat în vasul de reacție, atunci  $\Delta H/n$  este variația de entalpie corespunzătoare transformării unui mol din acesta în produși de reacție. În practică nu măsurăm însă  $\Delta H$  în condiții izoterme (vezi și Fig. 36), dar regăsim aceste valori corespunzătoare transformărilor izoterme pe baza faptului că  $H$  este funcție de stare ( $H = E + p \cdot V$ ). În mod uzual se descompune procesul în două (în care prin  $V$  este simbolizat vasul de reacție):

Proces	Sistem	A + B + V	→	C + D + V
1	Stare	inițială		finală
Adiabatic	Temperaturi	$T_0$		$T_1$
	Entalpie	$H_i + H_v$	$H_x - H_i$	$H_x + H_v$
	Entalpie	$H_x + H_v$	$H_f - H_x$	$H_f + H_v$
Diabatic	Temperaturi	$T_1$		$T_0$
2	Stare	inițială		finală
Proces	Sistem	C + D + V	→	C + D + V

Se poate remarca că din însumarea valorilor variațiilor de entalpie din cele două procese se regăsește variația de entalpie a procesului care s-ar desfășura la temperatură constantă. De cele mai multe ori, al doilea proces (de încălzire sau răcire astfel încât temperatura să ajungă egală cu cea inițială) nu mai este desfășurat experimental, și valoarea căldurii corespunzătoare procesului 2 este obținută din variația de temperatură și capacitățile calorice, desigur la un anumit nivel de aproximație.

În mod uzual în mediul de reacție se folosește un agitator mecanic care transferă (constant în timp) căldură sistemului (prin frecare). În acest caz, legea lui Newton a răcirii se exprimă prin înglobarea acestei constante în ecuația de variație a temperaturii. În Fig. E15 a fost reprezentată o astfel de situație.

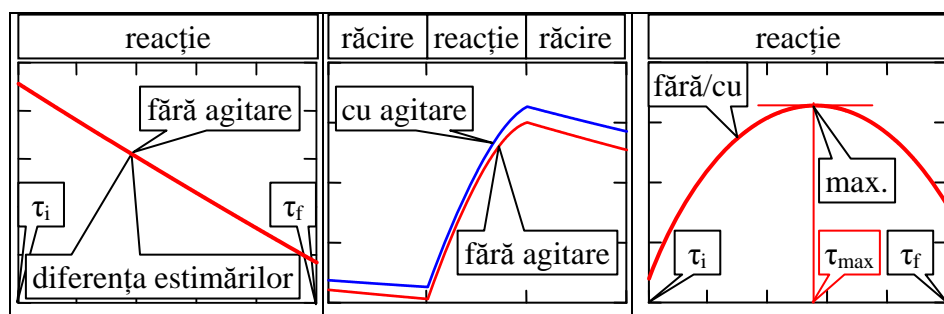
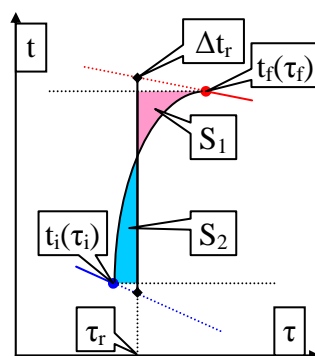


Fig. E15. Influența agitării mecanice asupra observării (în timp) a variației temperaturii

În primul caz în Fig. E15 este reprezentată diferența ( $\Delta t$ ) între estimările date de modelele exponențiale ( $t = t_{\text{atm}} + (b-t_{\text{atm}}) \cdot e^{-a \cdot (\tau - \tau_0)}$ ) pentru o temperatură a atmosferei  $t_{\text{atm}} = 18^\circ\text{C}$ , pentru valorile numerice înainte de reacție  $b_i = 30^\circ\text{C}$ ,  $a_i = 0.1$ ,  $\tau_{0i} = 0$  și după reacție  $b_f = 40^\circ\text{C}$ ,  $a_f = 0.11$ ,  $\tau_{0f} = 6$  care arată că cea mai bună estimare în absența agitării mecanice (și anume valoarea maximă a diferenței de temperatură) este în momentul începutului reacției ( $\tau = \tau_i$ ). În prezența agitării însă (următoarele două grafice), parametrizate de un termen suplimentar în expresia temperaturii (" +  $c \cdot \tau$ ", cu  $c_i = 0.2$  și  $c_f = 0.22$ ) diferența de temperatură între "cu" și "fără" agitare este de  $1^\circ\text{C}$  la începutul reacției și de  $1.32^\circ\text{C}$  la sfârșitul reacției, ceea ce arată că momentul de început al reacției nu mai dă o bună estimare pentru diferența reală de temperatură datorită reacției. Nici momentul final (unde pentru valorile utilizate diferența e maximă) nu mai reprezintă o bună estimare. Așa cum arată cea de-a 3-a figură, momentul optim al citirii diferenței de temperatură datorată reacției este undeva între începutul și sfârșitul reacției (în cazul ilustrat pentru  $\tau = 5.557$ , foarte aproape de media lui Euler a momentelor de început ( $\tau_i = 5$ ) și sfârșit ( $\tau_f = 6$ ) ale reacției):

$$M_E(\tau_i, \tau_f) = \sqrt{\frac{\tau_i^2 + \tau_f^2}{2}}$$

Se poate folosi însă o metodă grafică pentru obținerea celei mai bune valori a căldurii de reacție, care să elimine efectele pierderilor de căldură cauzate de imperfecțiunea calorimetrului și efectele suplimentelor de căldură cauzate de agitarea mecanică (Fig. E16).



$$S_1 = S_1(\tau), S_2 = S_2(\tau), S_1(\tau_r) = S_2(\tau_r), \Delta t_r = t_f - t_i - \frac{\partial t}{\partial \tau} \Big|_{\tau < \tau_i} \cdot (\tau_r - \tau_i) - \frac{\partial t}{\partial \tau} \Big|_{\tau > \tau_f} \cdot (\tau_f - \tau_r)$$

Fig. E16. Obținerea grafică a momentului ( $\tau_r$ ) și variației de temperatură ( $\Delta t_r$ ) ale reacției

Așa cum se observă în Fig. E16, calea grafică este mai comodă însă necesită o bună monitorizare a temperaturii pe parcursul reacției: odată identificate expresiile dependențelor de temperatură înainte și după reacție, se găsește pe cale grafică (sau, pentru reacții rapide se calculează o valoare medie între  $\tau_i$  și  $\tau_f$ ) valoarea "momentului reacției"  $\tau_r$  după care variația de temperatură se obține din aceste valori ale temperaturilor  $t_i = t(\tau_i)$  - estimata temperaturii din ecuația de dinainte de reacție,  $t_f = t(\tau_f)$  - estimata temperaturii din ecuația de după reacție,

derivatele acestora în raport cu timpul  $t_{i\tau} = \partial t / \partial \tau$  când  $\tau = \tau_i$ ,  $t_{f\tau} = \partial t / \partial \tau$  când  $\tau = \tau_f$  și momentele de timp inițial ( $\tau_i$ ), final ( $\tau_f$ ) și "al reacției" ( $\tau_r$ ) după o ecuație liniară:

$$\Delta t_r = t_f - t_i - t_{i\tau} \cdot (\tau_r - \tau_i) - t_{f\tau} \cdot (\tau_f - \tau_r)$$

### Scop

În laborator se va determina căldura de reacție și temperatura asociată pentru o serie de reacții chimice dintre cele enumerate în secțiunea de material și metodă.

### Material și metodă

Următorul tabel conține (exprimate în kJ/mol) căldurile standard de formare ( $\Delta H_f^\circ$ ) și energiile Gibbs de formare ( $\Delta G_f^\circ$ ) pentru o serie de substanțe în condiții standard de presiune ( $10^5$  Pa) și temperatură (298.15 K).

Substanța	$\Delta H_f^\circ$	$\Delta G_f^\circ$	Substanța	$\Delta H_f^\circ$	$\Delta G_f^\circ$	Substanța	$\Delta H_f^\circ$	$\Delta G_f^\circ$
AlCl <sub>3</sub>	-704.2	-628.8	CrCl <sub>3</sub>	-556.5	-486.1	MnO <sub>2</sub>	-520.0	-465.1
CaCl <sub>2</sub>	-795.4	-748.8	FeO	-272.0		NO	91.3	87.6
CaO	-634.9	-603.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-824.2	-742.2	NO <sub>2</sub>	33.2	51.3
HCl	-92.3	-95.3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1118.4	-1015.4	CH <sub>4</sub>	-74.6	-50.5
NaCl	-411.2	-384.1	H <sub>2</sub> O	-285.8	-237.1	CH <sub>3</sub> OH	-201.0	-162.3
CuCl <sub>2</sub>	-220.1	-175.7	KMnO <sub>4</sub>	-837.2	-737.6	CO	-110.5	-137.2
FeCl <sub>2</sub>	-341.8	-302.3	KNO <sub>3</sub>	-494.6	-394.9	CO <sub>2</sub>	-393.5	-394.4
MgCl <sub>2</sub>	-641.3	-591.8	MgO	-601.6	-569.3	CH <sub>3</sub> COONa	-708.8	-607.2
ZnCl <sub>2</sub>	-415.1	-369.4	MnO	-385.2	-362.9	CH <sub>3</sub> COOH	-484.3	-389.9

Următorul tabel conține (exprimate în kJ/mol) căldurile standard de formare ( $\Delta H_f^\circ$ ) și energiile Gibbs de formare ( $\Delta G_f^\circ$ ) pentru o serie de ioni în soluție de concentrație 1 molal (1 mol într-un kg de apă) în condiții standard de presiune ( $10^5$  Pa) și temperatură (298.15 K).

Substanța	$\Delta H_f^\circ$	$\Delta G_f^\circ$	Substanța	$\Delta H_f^\circ$	$\Delta G_f^\circ$	Substanța	$\Delta H_f^\circ$	$\Delta G_f^\circ$
Ca <sup>2+</sup>	-542.8	-553.6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-207.4	-111.3	KCl	-419.5	-414.5
Cu <sup>+</sup>	71.7	50.0	OH <sup>-</sup>	-230.0	-157.2	KNO <sub>3</sub>	-459.7	-394.5
Cu <sup>2+</sup>	64.8	65.5	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-753.5	-600.3	MgCl <sub>2</sub>	-801.2	-717.1
Fe <sup>2+</sup>	-89.1	-78.9	AlCl <sub>3</sub>	-1033.0	-879.0	MnCl <sub>2</sub>	-555.1	-490.8
Fe <sup>3+</sup>	-48.5	-4.7	CH <sub>3</sub> COOH	-486.0	-369.3	NH <sub>4</sub> Cl	-299.7	-210.5
H <sup>+</sup>	0	0	CH <sub>3</sub> COOK	-738.4	-652.6	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-339.9	-190.6
K <sup>+</sup>	-252.4	-283.3	CH <sub>3</sub> COONa	-726.1	-631.2	NH <sub>4</sub> OH	-362.5	-236.5
Mg <sup>2+</sup>	-466.9	-454.8	CaCl <sub>2</sub>	-877.1	-816.0	NaCl	-407.3	-393.1
Na <sup>+</sup>	-240.1	-261.9	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-350.0	-157.0	NaNO <sub>3</sub>	-447.5	-373.2
Zn <sup>2+</sup>	-153.9	-147.1	FeCl <sub>2</sub>	-423.4	-341.3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1389.5	-1268.4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-132.5	-79.3	FeCl <sub>3</sub>	-550.2	-398.3	ZnCl <sub>2</sub>	-488.2	-409.5
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1502.5	-1305.3	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-670.7	-338.3	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-568.6	-369.6
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-486.0	-369.3	HCl	-167.2	-131.2	ZnSO <sub>4</sub>	-1063.2	-891.6
Cl <sup>-</sup>	-167.2	-131.2	HNO <sub>3</sub>	-207.4	-111.3	CuSO <sub>4</sub>	-844.5	-679.0
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-541.4	-447.2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-909.3	-744.5	FeSO <sub>4</sub>	-998.3	-823.4

Se are în vedere realizarea unei serii de reacții chimice după cum urmează:

Nr	Reacție
1	Mg (s) + CuSO <sub>4</sub> (aq) → MgSO <sub>4</sub> (aq) + Cu (s)
2	Zn (s) + CuSO <sub>4</sub> (aq) → ZnSO <sub>4</sub> + Cu (s)
3	CH <sub>3</sub> COOH (aq) + NH <sub>4</sub> OH (aq) → CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (aq) + H <sub>2</sub> O (l)
4	2NH <sub>4</sub> Cl (aq) + CaO (s) + Q → CaCl <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> (aq) + H <sub>2</sub> O (l)
5	MgO (s) + HCl (aq) → MgCl <sub>2</sub> (aq) + H <sub>2</sub> O (l)
6	KOH (s) + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (aq) → KNO <sub>3</sub> (aq) + NH <sub>4</sub> OH (aq)

Pentru substanțele de mai sus, în calculele aferente preparării soluțiilor pentru analiză, sunt necesare masele molare. Tabelul următor redă aceste mase molare (în g/mol):

Substanța	Masa molară	Substanța	Masa molară	Substanța	Masa molară
Mg	24.3	NH <sub>4</sub> Cl	53.5	Zn	65.4
NH <sub>4</sub> OH	35.1	CaO	56.1	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80.0
HCl	36.5	KOH	56.1	CuSO <sub>4</sub>	159.6
MgO	40.3	CH <sub>3</sub> COOH	60.1		

### *Aparatură experimentală*

Se folosește pentru experimentul de laborator un stativ pentru eprubete, eprubete, un termometru și un cronometru (v. Fig. E17).

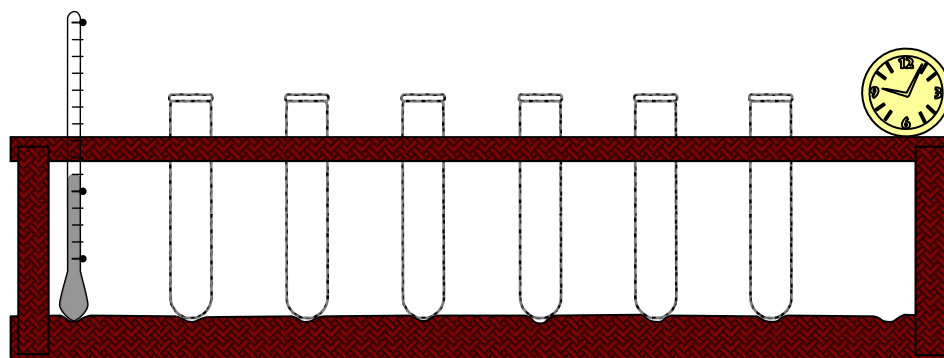


Fig. E17. Aparatura experimentală pentru studiul căldurii de reacție

### *Mod de lucru*

Se observă variația de temperatură ce însoțește o reacție chimică pentru una sau mai multe dintre reacțiile date în secțiunea de material și metodă. Dacă o reacție nu are loc înseamnă că nu există suficientă energie în mediu. Se procedează în 2 pași. În prima fază se încălzește amestecul până când reacția are loc, iar în a doua fază se repetă experimentul cu substanțele încălzite cu 10 °C mai mult decât temperatura la care a fost observată reacția.

În continuare este redat modul de lucru pentru una dintre aceste reacții:

- ÷ Pe baza reacției chimice (fie aceasta  $a \cdot A + b \cdot B \rightarrow c \cdot C + d \cdot D$ ) se stabilește proporția masică de combinare între elemente astfel încât să se consume ambii reactanți complet. Dacă "a" atomi (sau molecule) de tipul A reacționează cu "b" atomi (sau molecule) de tipul "B", atunci pentru mai mulți atomi (sau molecule) "a" moli de tipul A sunt necesari pentru a reacționa cu "b" moli de tipul B, ceea ce exprimat în cantități în grame,  $a \cdot M(A)$  grame de A sunt necesare pentru a reacționa cu  $b \cdot M(B)$  grame de tipul B. De exemplu pentru reacția  $Mg + CuSO_4 \rightarrow MgSO_4 + Cu$ ,  $a = b = c = d = 1$  și 1·24.3g Mg sunt necesare pentru a reacționa cu 1·159.6g de CuSO<sub>4</sub>;
- ÷ Se alege o cantitate rezonabilă (max. 1g) pentru o reacție care se desfășoară în eprubetă pentru reactantul cel mai mult reprezentat proporțional din calculul de mai sus; se efectuează calculul proporțional pentru cel de-al doilea reactant (acesta va avea deci masă cel mult egală

cu primul); fie  $m_{1t}$  masa calculată a reactantului majoritar și  $m_{2t}$  masa calculată a reactantului minoritar;

- ÷ Reacțiile alese pentru studiu au fost alese în așa fel încât cel puțin unul dintre reactanții implicați să fie solubil în apă astfel încât pentru acesta va urma o fază de preparare a soluției sale. Acesta trebuie să fie în exces, deci în raport cu cantitatea sa în grame cel de-al doilea reactant va fi cântărit la aproximativ 90% din valoarea calculată teoretic; se cântăresc substanțele și se notează valorile; fie  $m_{1p}$  masa primului reactant și  $m_{2p}$  masa celui de-al doilea ( $m_{1p} \approx m_{1t}$  și  $m_{2p} \approx 0.9 \cdot m_{2t}$  dacă "1" este cel solubil sau  $m_{1p} \approx 0.9 \cdot m_{1t}$  și  $m_{2p} \approx m_{2t}$  dacă "2" este cel solubil; dacă ambii sunt solubili nu mai are importanță);
- ÷ Se dizolvă reactantul solubil în aproximativ jumătate din volumul eprubetei (v. Fig. E18);

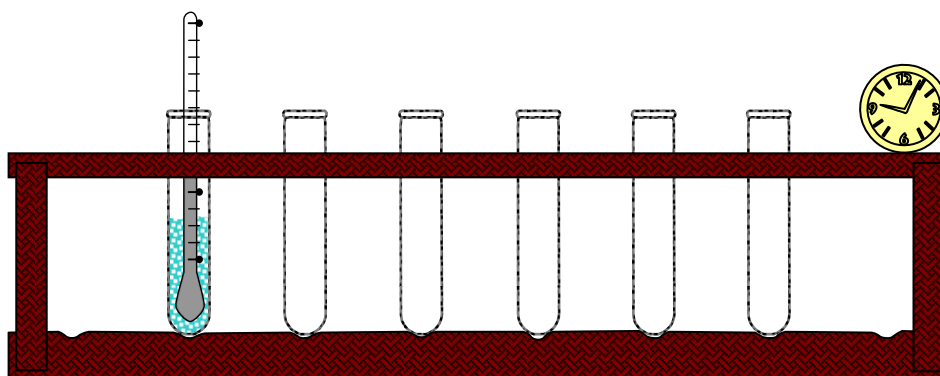


Fig. E18. Prepararea soluției pentru studiul căldurii de reacție

- ÷ Se aduce eprubeta cu soluție la o temperatură cu  $10^{\circ}\text{C}$  peste temperatura optimă de desfășurare a reacției, care trebuie la rândul ei să fie cu cel puțin  $20^{\circ}\text{C}$  peste temperatura ambiantă;
- ÷ Se fac cel puțin 5 citiri ale temperaturii din eprubetă la intervale de timp regulate (30s sau 1 min.);
- ÷ Se adaugă cel de-al doilea reactant;
- ÷ Se fac încă cel puțin 5 citiri ale temperaturii din eprubetă la aceleași intervale de timp regulate;
- ÷ Se trec datele în următorul tabel:

	Timp ( $\tau$ )	Temperatură (t)		Timp ( $\tau$ )	Temperatură (t)
Înainte de adăugare	$\tau_0 =$	$t_0 =$	După adăugare	$\tau_6 =$	$t_6 =$
	$\tau_1 =$	$t_1 =$		$\tau_7 =$	$t_7 =$
	...	...		...	...
	$\tau_5 =$	$t_5 =$		$\tau_{11} =$	$t_{11} =$

### *Analiza datelor*

- ÷ Dependența temperaturii de timp înainte de adăugarea celui de-al doilea reactant trebuie să evolueze după o lege de forma (vezi discuția de la 'Determinarea transferului de căldură în soluții și calibrarea instrumentației'):

$$t = f(\tau) = a_0 + b_0 \cdot e^{-c_0 \cdot \tau} + d_0 \cdot \tau$$

÷ Se folosește un program de modelare matematică pentru a se determina coeficienții ecuației de mai sus folosind datele experimentale de dinainte de adăugarea celui de-al doilea reactant în eprubetă; se poate folosi programul SlideWrite;

÷ Dependența temperaturii de timp după adăugarea celui de-al doilea reactant trebuie să evolueze după o lege de forma (vezi discuția de la 'Determinarea transferului de căldură în soluții și calibrarea instrumentației'):

$$t = g(\tau) = a_2 + b_2 \cdot e^{-c_2 \cdot \tau} + d_2 \cdot \tau$$

÷ Se folosește un program de modelare matematică pentru a se determina coeficienții ecuației de mai sus folosind datele experimentale de după adăugarea celui de-al doilea reactant în eprubetă; se poate folosi programul SlideWrite;

÷ Se reprezintă (pe același) grafic observațiile experimentale și modelele pentru primul set de date (de dinainte de adăugare) folosind un program de vizualizare grafică; se poate folosi programul DataPlot; se identifică momentul de început al reacției drept punctul în care observațiile experimentale încep să se abată semnificativ de la modelul matematic; acesta trebuie să fie în vecinătatea ultimei citiri; fie acesta  $\tau_i$ ; se notează valoarea acestuia;

÷ Se reprezintă (pe același) grafic observațiile experimentale și modelele pentru cel de-al doilea set de date (de dinainte de adăugare) folosind un program de vizualizare grafică; se poate folosi programul DataPlot; se identifică momentul de sfârșit al reacției drept punctul în care observațiile experimentale încep să se abată semnificativ de la modelul matematic; acesta trebuie să fie în vecinătatea primei citiri; fie acesta  $\tau_f$ ; se notează valoarea acestuia;

÷ Este de așteptat ca reacția care se desfășoară în laborator să aibă loc rapid, în sensul în care între momentul în care se adaugă cel de-al doilea reactant și momentul în care se face următoarea citire a temperaturii pe termometru, reacția să se fi desfășurat deja; dacă în schimb reacția este lentă, și avem la dispoziție o serie de cel puțin 3 citiri ale temperaturii, atunci se trece la identificarea grafică a "momentului reacției" ( $\tau_r$ ) așa cum ilustrează Fig. E16; în caz contrar, se ia drept moment al reacției ( $\tau_r$ ) media geometrică a timpilor de început și de sfârșit, aceasta având ca argument faptul că o reacție rapidă evoluează după o cinetică cu un ordin de cel puțin 1, care este o lege exponențială și media (aritmetică a) temperaturii (v. Fig. E16) pentru o dependență exponențială este la media geometrică a timpilor;

÷ Se obțin din modelele matematice valorile derivatelor temperaturii în raport cu timpul în cele două momente: de început și de sfârșit ale reacției; fie acestea  $t'_{\tau_i}$  și  $t'_{\tau_f}$ ;

÷ Se calculează variația de temperatură ce a însoțit desfășurarea reacției chimice conform relației:  $\Delta t_r = t_f - t_i - t'_{\tau_i} \cdot (\tau_f - \tau_i) - t'_{\tau_f} \cdot (\tau_f - \tau_r)$ ;

- ÷ Se folosesc valorile capacității calorice molare a apei pentru a determina căldurile de reacție din valoarea variației de temperatură  $\Delta t_r$  (indicație: se ia valoarea medie  $t_m = (t_i+t_f)/2$  ca temperatură de referință, se calculează valoarea lui  $C_p$  la această temperatură ( $C_p(t_m+273)$ ) și se presupune constantă pentru întreg domeniul de temperatură  $\Delta t_r$  când căldura molară se calculează ca:  $\Delta H_r = C_p(t_m+273) \cdot \Delta t_r$

$$C_p = \frac{-15910 + 62.9 \cdot T + 0.02 \cdot T^2}{T - 236.8}$$

- ÷ O modalitate mult mai corectă este prin folosirea capacității molare a soluției obținute; însă aceasta depinde atât de temperatură cât și de concentrația soluției; și soluția mai conține în exces unul dintre reactanți și acesta modifică la rândul său valoarea capacității molare;
- ÷ Se trec rezultatele obținute într-un tabel și se interpretează rezultatele:

$\tau_i =$	$\tau_f =$	$\tau_m =$	$\tau_r =$	$t_i =$	$t_f =$	$t_m =$	$t_r =$	$\Delta t_r =$	$C_p =$	$\Delta H_r =$
Discuție:										

## Determinarea maselor moleculare

### *Introducere*

Determinarea maselor molare poate fi una dintre cele mai dificile probleme: cum să numărăm  $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$  atomi sau molecule, mai ales când nu sunt de același fel (cum sunt amestecurile)? Există desigur posibilitatea să efectuăm o analiză chimică folosind o instrumentație corespunzătoare în acest sens. Dar și aceasta la rândul ei, trebuie să treacă printr-o fază de calibrare [103], în sensul că trebuie aleasă acea metodă de analiză care este capabilă să ofere răspunsul corect dorit cu un anumit grad de precizie, trebuie calibrată metoda, în sensul în care nici o metodă de analiză nu e apriori universal calibrată pentru a determina cantitativ compoziția unui amestec fără a avea cel puțin informația calitativă cu privire la compoziție, dacă nu cumva (aproape totdeauna și aproape la orice metodă) nu necesită calibrarea pentru fiecare component al amestecului ceea ce înseamnă obținerea curbelor de dependență între intensitate de semnal instrumental ca funcție de cantitate de component [104]. De mai multe ori analiza presupune trecerea probei în stare lichidă [105] sau în stare gazoasă [106]. În acest sens, căutarea unei metode simple de analiză este perfect justificată.

Pentru probele care pot fi volatilizate în stare gazoasă fără modificare în structura chimică soluția extrem de simplă este oferită de legea gazului ideal, în sensul în care pentru aceste probe odată volatilizate în stare gazoasă există o presiune și o temperatură pentru care gazul se va comporta ca un gaz ideal. În acest moment, putem face apel la legea gazului ideal:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

astfel încât dacă se măsoară presiunea, volumul și temperatura se poate obține cantitatea de substanță ( $n$ ). Dacă proba a fost cântărită înainte de volatilizare (și masa acesteia este  $m$ ) dintr-un calcul simplu rezultă masa molară  $M = m/n$ .

Cel mai dificil lucru de realizat practic în laborator mai rămâne doar măsurarea volumului în condiții de laborator de presiune și temperatură, și pentru aceasta este nevoie de un truc, de o măsurătoare indirectă, metodă care a fost elaborată de Victor Meyer în 1876 [107, 108, 109, 110].

### *Scop*

Experimental se va determina masa molară a unei substanțe ușor volatile ( $t_f < 100^\circ\text{C}$ ) care în condiții normale de presiune și temperatură este în stare lichidă.

### *Material și metodă*

În cadrul acestei lucrări de laborator se va lucra cu una dintre substanțele redată în următorul tabel, care au calitatea de a fi lichide în condiții de laborator de presiune și temperatură ( $18^\circ\text{C}$ ) și care cu ușurință pot fi volatilizate până la punctul de fierbere al apei. Dacă substanța analizată va fi o substanță pură dintre cele care urmează, atunci ea va fi volatilizată complet și i

se va determina masa molară care se va compara cu masa teoretică din tabel. Dacă va fi un amestec (de obicei cu apa) atunci în urma experimentului se va determina din masa volatilizată concentrația procentuală a volatili din amestecul analizat (de exemplu procentul de alcool etilic dintr-o băutură spirtoasă).

Denumire	Substanță	M (g/mol)	$\rho_{\text{lichid}}$ (g/dm <sup>3</sup> )	$\rho_1(t^\circ\text{C})$	$t_f$ (°C)
Clorură de metilen	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.9	1330	1361-1.8·t	39.6
Acetat de etil	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	88.1	897	923-1.2·t	77.1
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32.0	792	809-0.94·t	64.7
Acetonă	CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	58.1	791	812-1.13·t	56.5
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46.1	789	806-0.88·t	78.4
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.1	876.5	902-1.12·t	80.1

Metoda Victor Meyer constă vaporizarea unei mase cunoscute de lichid într-un vas menținut la o temperatură ridicată corespunzătoare și constantă. Aerul vaporii dizlocuiesc o parte din aerul din acest vas care se deplasează într-un alt vas, acesta menținut la temperatura camerei, și unde dizlocuiește un volum de lichid care este măsurat. Substituirea aerului de către vapori asigură astfel un mijloc de determinare a volumului acestora, deoarece vaporii ar condensa la temperatura camerei.

#### *Aparatură experimentală*

Conectat la vasul de vaporizare este un tub vertical destul de înalt pentru a preveni ca vaporii, care ar trebui să fie mai denși decât aerul, să difuzeze într-o măsură semnificativă la partea superioară a tubului care are un gât lateral și prin care se face conectarea la o biuretă (v. Fig. E19).

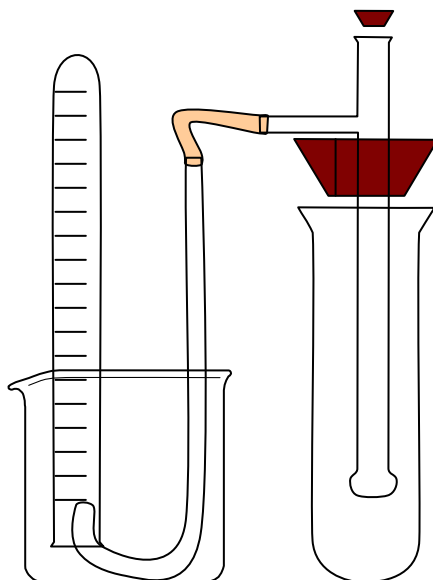


Fig. E19. Aparatul Victor Meyer pentru determinarea masei molare

Se procedează în felul următor:

- ÷ Se umple de jumătate paharul Berzelius cu apă, se (întoarce și) umple biureta cu apă, se umple vasul de încălzire cu apă până când depășește cu 10 cm locul unde va fi plasată proba

de volatilizat; se întoarce biureta invers și se montează astfel încât tubul lateral să intre pe la capătul biuretei; se assemblează aparatul și se aprinde becul de gaz (v. Fig. E20);

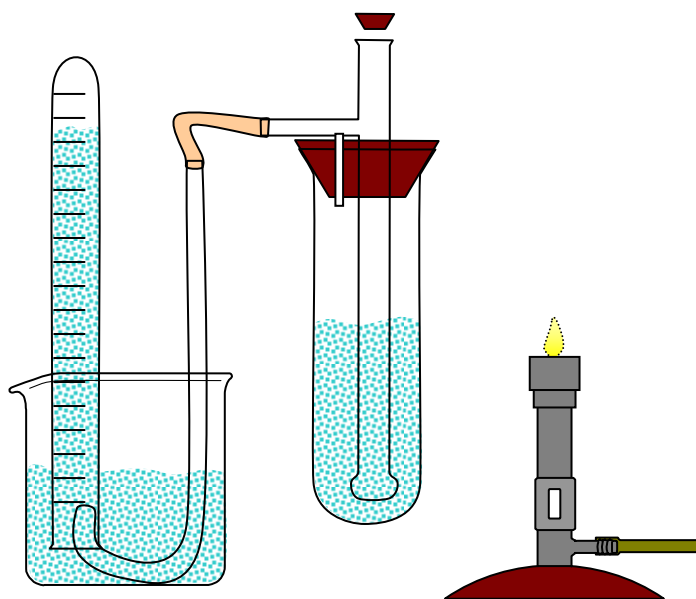


Fig. E20. Asamblarea aparatului Victor Meyer pentru experiment

### *Mod de lucru*

- ÷ Se aduce becul de gaz sub vasul de încălzire cu apă și se așteaptă până la punctul de fierbere al apei din cămașa de încălzire (v. Fig. E21);

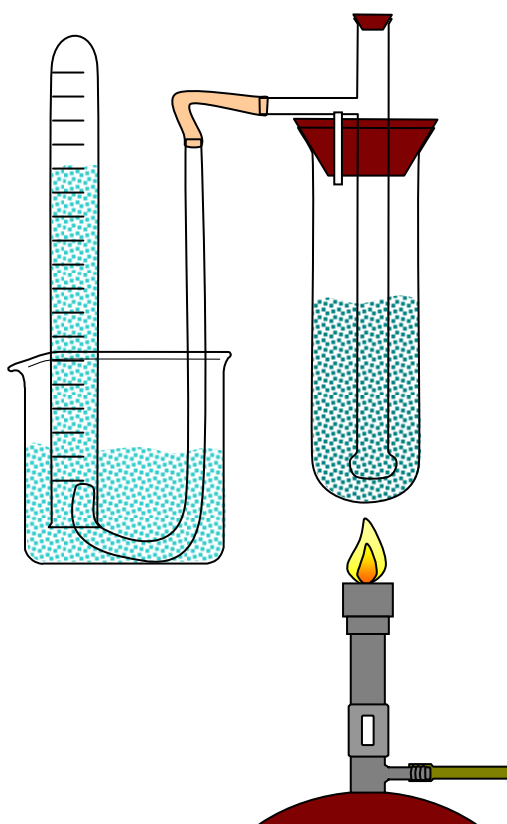


Fig. E21. Aparatul Victor Meyer înainte de introducerea probei de volatilizat

- ÷ Între timp se impregnează o vată cu un volum mic de soluție de analizat (1-2 ml). Se cântărește vata înainte și după impregnare. Se notează valorile volumului ( $V_1$ ), ale masei

inițiale ( $m_1$ , înainte de impregnare cu lichidul volatil) și finale ( $m_2$ , după impregnare cu lichidul volatil);

- ÷ Se citește presiunea din laborator ( $p_{Hg}$ ) și temperatura ( $t_1$ ); se notează aceste valori;
- ÷ Se citește indicația inițială a biuretei; se notează această valoare ( $V_2$ );
- ÷ Se măsoară înălțimea coloanei de lichid în biuretă; se notează această valoare ( $h_1$ );
- ÷ La momentul când apa din cămașa de încălzire a atins punctul de fierbere se introduce vata cu lichidul volatil în camera de vaporizare, și se așteaptă 2 minute să se producă volatilizarea;
- ÷ Se citește pe biuretă noua poziție a lichidului; se notează această valoare ( $V_3$ );
- ÷ Se măsoară înălțimea coloanei de lichid în biuretă; se notează această valoare ( $h_2$ ).

### *Analiza datelor*

Deoarece presiunea, temperatura și volumul în interiorul vasului încălzit sunt aceleași, înainte și după proba se injectează și se volatilizează, numărul de moli de gaz (întâi aer și apoi aer plus vapori) în vasul încălzit este același, iar surplusul de aer va migra către biuretă (densitatea vaporilor este mai mare decât densitatea aerului deoarece masa molară analizată este mai mare decât masa molară a aerului ( $M(\text{aer}) \approx 28.9 \text{ g/mol}$ ) astfel aceștia vor rămâne "la fund" și nu vor migra către sursa rece - biureta cu apă - unde ar putea să condenseze. Astfel, o cantitate de aer, egal ca număr de moli cu cantitatea de lichid volatilizat, este expulzată în biuretă.

Accelerația gravitațională în locația laboratorului poate fi determinată cu ajutorul unui pendul când  $T^2 \cdot g = 4 \cdot \pi^2 \cdot L$  unde  $T$  este durata unei oscilații complete (ca valoare medie din de exemplu 10 oscilații) a unui pendul de lungime  $L$ . Acesta fiind însă subiectul unei lucrări de laborator de fizică, în lucrarea de față se folosește valoarea accelerației gravitaționale obținută din calculul [11] ce ia în considerare latitudinea și altitudinea locației laboratorului:  $g = 9.8068 \text{ ms}^{-2}$ .

Se urmează pașii:

- ÷ Densitatea mercurului în condițiile de lucru se calculează cu formula (v. Ex. 29):  $\rho_{Hg} = \rho(t) = 14.31 - 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot (273+t)$  iar presiunea atmosferică exprimată în  $\text{N/m}^2$  ( $p_1$ ) din presiunea atmosferică exprimată în mmHg ( $p_{Hg}$ ) cu formula:  $p_1 = \rho \cdot g \cdot p_{Hg}$ ;
- ÷ Densitatea apei se calculează cu formula:

$$\rho_{ap\grave{a}} = \rho(t) = 0.9874 + 0.01238 \cdot e^{0.009632 \cdot t} - 2.9 \cdot t^{1.664}$$

- ÷ Din indicația inițială a biuretei ( $V_2$ ), presiunea ( $p_1$ ) și temperatura ( $t_1$ ) din laborator și înălțimea coloanei de apă inițială în biuretă ( $h_1$ ) se determină numărul de moli de aer existenți în biuretă înainte de pătrunderea surplusului de aer din vasul de volatilizare ( $n_1$ ):

$$n_1 = (p_1 - \rho_{ap\grave{a}} \cdot h_1 \cdot g) \cdot V_2 / R / (t + 273.15)$$

- ÷ Din indicația finală a biuretei ( $V_3$ ), presiunea ( $p_1$ ) și temperatura ( $t_1$ ) din laborator și înălțimea coloanei de apă finală în biuretă ( $h_2$ ) se determină numărul de moli de aer existenți în biuretă după pătrunderea surplusului de aer din vasul de volatilizare ( $n_2$ ):

$$n_2 = (p_1 - \rho_{\text{apă}} \cdot h_2 \cdot g) \cdot V_3 / R / (t + 273.15)$$

- ÷ Din masa de lichid impregnat ( $m_2 - m_1$ ) și numărul de moli de gaz degajat ( $n_2 - n_1$ ) se calculează masa molară a lichidului volatil:

$$M = (m_2 - m_1) / (n_2 - n_1)$$

- ÷ Se compară această valoare cu valoarea sa teoretică și se discută rezultatul comparației;
- ÷ Din volumul de lichid ( $V_1$ ) și volumul de gaz în condiții normale de presiune și temperatură ( $V_0 = (n_2 - n_1) \cdot R \cdot T_0 / p_0$ ,  $T_0 = 273.15$ ,  $p_0 = 10^5 \text{ N/m}^2$ ) se calculează mărirea de volum ( $V_0 / V_1$ ); se discută rezultatul obținut;
- ÷ Se calculează densitatea lichidului în condițiile din laborator ( $\rho_1 = (m_2 - m_1) / V_1$ ) și se calculează valoarea sa teoretică  $\rho_t = \rho(t)$ ; se compară cele două valori și se discută rezultatul comparației.

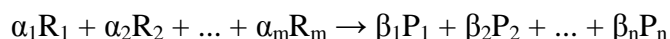
## Studiul vitezei de reacție

### Introducere

Viteza unei reacții chimice depinde de o serie de parametrii care se află în spațiul nostru de observare și control. Aceștia includ în general presiunea, temperatura, și prezența unui catalizator. În funcție de condițiile specifice de desfășurare, viteza reacțiilor este influențată și de alți parametrii, este suprafața de contact între reactanți în cazul reacțiilor reactanții nu se află în aceeași fază (stare de agregare) cum ar fi reacția între fierul (solid) și acidul sulfuric (soluție apoasă) sau clorura de calciu (solidă sau solid + lichid) și vaporii de apă (din atmosferă). Un alt factor important care influențează viteza reacțiilor chimice care au loc în soluții este concentrația reactanților.

Un prim pas în studiul unei reacții chimice este identificarea participanților la reacție, și a stoechiometriei reacției. Datele brute ale unui studiu al unei reacții chimice sunt reprezentate de concentrațiile reactanților și produșilor de reacție în momente diferite de la începutul reacției.

Dacă se consideră o reacție chimică caracterizată de o stoechiometrie cunoscută:



atunci dacă reacția are loc într-o soluție observabilele desfășurării reacției chimice sunt concentrațiile reactanților și produșilor de reacție. Făcând uz de stoechiometria reacției, când  $\alpha_1$  particule (atomi, ioni sau molecule) de  $R_1$  se combină cu  $\alpha_2$  particule de  $R_2$  ș.a.m.d. acestea vor forma  $\beta_1$  particule de  $P_1$ ,  $\beta_2$  particule de  $P_2$ , ș.a.m.d. Definind o unitate arbitrară de timp în care o astfel de transformare a reactanților are loc, se pot exprima cantitățile de substanță și concentrațiile înainte și după această unitate arbitrară de timp:

Moment	$R_1$	$R_2$	...	$R_m$	$P_1$	$P_2$	...	$P_n$
Înainte de transformare (t)	$A_1$	$A_2$	...	$A_m$	$B_1$	$B_2$	...	$B_n$
După transformare (t+ $\delta t$ )	$A_1 - \alpha_1$	$A_2 - \alpha_2$	...	$A_m - \alpha_m$	$B_1 + \beta_1$	$B_2 + \beta_2$	...	$B_n + \beta_n$
Variație (N(t+ $\delta t$ )-N(t))	$-\alpha_1$	$-\alpha_2$	...	$-\alpha_m$	$\beta_1$	$\beta_2$	...	$\beta_n$
Variație din definiția formală	$\frac{\partial A_1}{\partial t} \cdot \delta t$	$\frac{\partial A_2}{\partial t} \cdot \delta t$	...	$\frac{\partial A_m}{\partial t} \cdot \delta t$	$\frac{\partial B_1}{\partial t} \cdot \delta t$	$\frac{\partial B_2}{\partial t} \cdot \delta t$	...	$\frac{\partial B_n}{\partial t} \cdot \delta t$

Exprimând seria de egalități între definiția formală a variației și variația după momentul arbitrar de timp considerat:

$$\frac{\partial A_1}{\partial t} \cdot \delta t = -\alpha_1, \quad \frac{\partial A_2}{\partial t} \cdot \delta t = -\alpha_2, \quad \dots, \quad \frac{\partial A_m}{\partial t} \cdot \delta t = -\alpha_m, \quad \frac{\partial B_1}{\partial t} \cdot \delta t = \beta_1, \quad \frac{\partial B_2}{\partial t} \cdot \delta t = \beta_2, \quad \dots, \quad \frac{\partial B_n}{\partial t} \cdot \delta t = \beta_n$$

se pot scrie relațiile de mai sus în forma:

$$1 = \frac{\delta t}{-\alpha_1} \cdot \frac{\partial A_1}{\partial t} = \frac{\delta t}{-\alpha_2} \cdot \frac{\partial A_2}{\partial t} = \dots = \frac{\delta t}{-\alpha_m} \cdot \frac{\partial A_m}{\partial t} = \frac{\delta t}{\beta_1} \cdot \frac{\partial B_1}{\partial t} = \frac{\delta t}{\beta_2} \cdot \frac{\partial B_2}{\partial t} = \dots = \frac{\delta t}{\beta_n} \cdot \frac{\partial B_n}{\partial t} \rightarrow$$

$$\frac{1}{\delta t} = \frac{1}{-\alpha_1} \cdot \frac{\partial A_1}{\partial t} = \frac{1}{-\alpha_2} \cdot \frac{\partial A_2}{\partial t} = \dots = \frac{1}{-\alpha_m} \cdot \frac{\partial A_m}{\partial t} = \frac{1}{\beta_1} \cdot \frac{\partial B_1}{\partial t} = \frac{1}{\beta_2} \cdot \frac{\partial B_2}{\partial t} = \dots = \frac{1}{\beta_n} \cdot \frac{\partial B_n}{\partial t}$$

care este o serie de relații care leagă variațiile în timp ale reactanților de coeficienții reacției chimice.

Relația obținută mai sus este o relație foarte importantă, pentru că ne arată că pentru o reacție stoichiometrică este suficient să urmărim variația în timp a unui singur participant la reacție pentru a obține mai apoi din variația acestuia în timp variațiile în timp ale tuturor participanților la reacție.

### **Scop**

Se va urmări în timp evoluția unei reacții chimice prin intermediul volumului de gaz degajat.

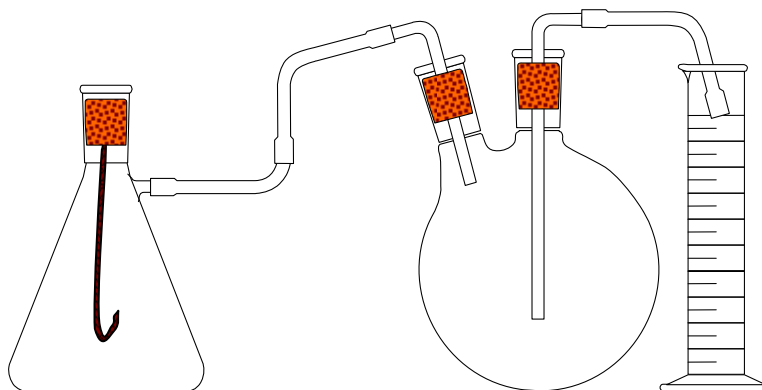
### **Material și metodă**

Se va studia una din reacțiile chimice cu degajare de gaz date în tabelul următor:

$\text{Mg (s)} + 2\text{HCl (aq)}$	$\rightarrow$	$\text{MgCl}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{ (g, } \uparrow)$
$\text{Zn (s)} + 2\text{HCl (aq)}$	$\rightarrow$	$\text{ZnCl}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{ (g, } \uparrow)$
$\text{KI (s, aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)}$	$\rightarrow$	$\text{KI (aq)} + 2\text{H}_2\text{O (aq)} + \text{O}_2 \text{ (g, } \uparrow)$
$\text{Mg (s)} + 2\text{CH}_3\text{COOH (aq)}$	$\rightarrow$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg (aq)} + \text{H}_2 \text{ (g, } \uparrow)$

### **Aparatură experimentală**

Se utilizează aparatura experimentală reprezentată în Fig. E22.



E22. Aparatura experimentală pentru studiul vitezei de reacție

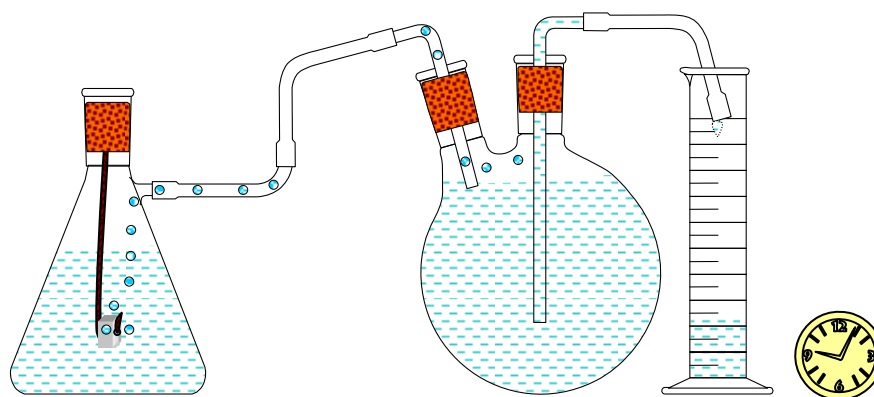
### **Mod de lucru**

Dacă se studiază reacția de coroziune a zincului, atunci se folosește un dop cu cârlig (v. Fig. E22), altfel se folosește un dop simplu.

Se urmează pașii:

- ÷ În paharul Erlenmeyer se introduce reactivul în soluție până la aproximativ jumătate din pahar. Se notează volumul ( $V_0$ ) și concentrația molară ( $n_0$ ) ale acestuia.
- ÷ Balonul cu două găuri se umple cu apă.
- ÷ Se introduce cel de-al doilea reactiv (solid), se pune dopul și se pornește cronometrul (v. Fig. E23);
- ÷ Se notează din minut în minut indicația volumului de apă (și se trec rezultatele într-un tabel) din cilindrul gradat (sau biuretă) până când apa ajunge în vecinătatea tubului din adâncimea balonului sau se umple cilindrul gradat; în acest moment se scoate dopul de la paharul

Erlenmeyer;



E22. Măsurarea vitezei de reacție

Gaz din reacție	Timp (s)	Volum (ml)
	$\tau_1 =$	$V_1 =$
	$\tau_2 =$	$V_2 =$
	...	...
	$\tau_n =$	$V_n =$

### Analiza datelor

Volumul de lichid dezlucuit din balon este egal cu volumul de gaz degajat din vasul de reacție; acesta se află la o presiune aproximativ egală cu presiunea atmosferică. Variația de presiune din balon prin scăderea nivelului de lichid (~ 10 cm coloană de apă) este neglijabilă în raport cu valoarea presiunii atmosferice (~ 10 m coloană de apă, de peste 100 de ori mai mare). Volumul de gaz degajat este proporțional cu cantitatea de gaz formată în virtutea legii gazelor ( $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ,  $p = \text{constant}$ ,  $T = \text{constant} \rightarrow p \cdot (\Delta V) = (\Delta n) \cdot R \cdot T$ ).

- ÷ Se reprezintă grafic (se poate folosi programul DataPlot) volumul de lichid măsurat în funcție de timp; acesta este proporțional cu cantitatea de gaz degajată prin intermediul legii gazelor;
- ÷ Folosind un program de modelare (se poate folosi SlideWrite) se caută cel mai bun model care aproximează observațiile experimentale;
- ÷ Pentru o reacție elementară de tipul:  $a \cdot A(aq) + b \cdot B(s) \rightarrow c \cdot C(aq) + d \cdot D(g, \uparrow)$  pentru substanța B în exces și în formă solidă este de așteptat ca viteza cu care se consumă A să fie în forma:  $d[A]/d\tau = v = -\kappa \cdot [A]^a$ , unde  $[A]$  este concentrația molară a substanței A.
- ÷ Pentru  $a \neq 1$  ecuația de viteză ( $d[A]/[A]^a = -\kappa \cdot \tau$ ) oferă o soluție de forma:  $[A]^{1-a} = (C - \kappa \cdot \tau) \cdot (1-a)$  cu constanta de integrare rezultând din condițiile inițiale ( $[A]_0^{1-a} = n_0^{1-a} = C(1-a)$ )  $\rightarrow [A] = (n_0^{1-a}/(1-a) - \kappa \cdot \tau)^{1/(1-a)}$ ;
- ÷ Pentru  $a = 1$  ecuația de viteză ( $d[A]/[A] = -\kappa \cdot \tau$ ) oferă o soluție de forma:  $\ln([A]) = -\kappa \cdot \tau + C$  cu constanta de integrare rezultând din condițiile inițiale ( $\ln([A]_0) = \ln(n_0) = C$ )  $\rightarrow \ln([A]) = \ln(n_0) - \kappa \cdot \tau \rightarrow [A] = n_0 \cdot e^{-\kappa \cdot \tau}$ ;
- ÷ Dacă se exprimă concentrația molară a reactantului A ( $[A] = n_1$ ) în funcție de volumul de gaz degajat ( $V_j, j \geq 1, V_j = V(\tau_j)$ ):

$$n_1 = \frac{n_0 \cdot V_0 - \frac{a}{d} \cdot \frac{p_{\text{atm}} \cdot V_j}{R \cdot T_{\text{atm}}}}{V_0} = n_0 - \frac{a}{d} \cdot \frac{p_{\text{atm}}}{R \cdot T_{\text{atm}}} \cdot V(\tau)$$

relație din care expresia volumului de gaz degajat în funcție de timp este dată de:

$$V(\tau) = \frac{d}{a} \cdot \frac{R \cdot T_{\text{atm}} \cdot V_0}{p_{\text{atm}}} (n_0 - n_1(\tau))$$

unde  $n_1(\tau)$  este dat de una din relațiile:

$$\div a \neq 1 \rightarrow n_1(\tau) = \left( \frac{n_0^{1-a}}{1-a} - \kappa \cdot \tau \right)^{1/(1-a)}$$

$$\div a = 1 \rightarrow n_1(\tau) = n_0 \cdot e^{-\kappa \cdot \tau}$$

÷ Se identifică care din modelele de mai sus corespunde cel mai bine reacției studiate și se obține din model constanta de viteză a reacției ( $\kappa$ ).

### Aplicații de calcul

**A1.** Să se calculeze  $\pi_T = (\partial E / \partial V)_{T=ct}$  pentru legile gazelor în aproximațiile modelelor date la lucrarea 'Obținerea oxigenului în laborator și studiul legii gazelor'.

Indicație: Energia internă (E) și presiunea internă ( $\pi_T$ ) se pot obține din următoarea relație:

$$\pi_T = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{T=ct} = T \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V=ct} - p$$

Rezolvare: Este dată în următorul tabel.

Nume	Model	$(\partial p / \partial T)_{V=ct}; \pi_T = T \cdot (\partial p / \partial T)_{V=ct} - p$
Ideal	$p = \frac{RT}{V_m}$	$\frac{R}{V_m}; \pi_T = \frac{RT}{V_m} - p = 0$
Virial	$p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$	$\frac{R}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \dots \right); \pi_T = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \dots \right) - p = 0$
van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2},$ $a = \frac{27 R^2 T_C^2}{64 p_C}, b = \frac{1 RT_C}{8 p_C}$	$\frac{R}{V_m - b}; \pi_T = \frac{RT}{V_m - b} - p = \frac{a}{V_m^2}$
Abel-Noble	$p = \frac{RT}{V_m - b}, b = \frac{1 RT_C}{8 p_C}$	$\frac{R}{V_m - b}; \pi_T = \frac{RT}{V_m - b} - p = 0$
Redlich-Kwong	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}},$ $a = \frac{171 R^2 T_C^{2.5}}{400 p_C}, b = \frac{26 RT_C}{300 p_C}$	$\frac{R}{V_m - b} + \frac{0.5 \cdot a}{V_m(V_m + b)T^{1.5}}; \pi_T = \frac{1.5 \cdot a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}}$
Berthelot modificat	$p = \frac{RT}{V_m} (1 + a - ab),$ $a = \frac{9 p / p_C}{128 T / T_C}, b = \frac{6}{(T / T_C)^2}$	$\frac{R}{V_m} (1 + a - ab); \pi_T = \frac{RT}{V_m} (1 + a - ab) - p = 0$
Clausius	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T(V_m + c)^2},$ $a = \frac{27 R^2 T_C^3}{64 p_C}, b = V_C - \frac{RT_C}{4 p_C},$ $c = \frac{3 RT_C}{8 p_C} - V_C$	$\frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{T^2(V_m + c)^2}; \pi_T = \frac{2a}{T(V_m + c)^2}$
Wohl	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m(V_m - b)} + \frac{c}{T^2 V_m^3},$ $a = 6 p_C T_C V_C^2, b = \frac{V_C}{4},$ $c = 4 p_C T_C^2 V_C^3$	$\frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{T^2 V_m(V_m - b)} - \frac{2c}{T^3 V_m^3};$ $\pi_T = \frac{2a}{TV_m(V_m - b)} - \frac{3c}{T^2 V_m^3}$

**A2.** Să se calculeze diferența între capacitățile calorice molare (la presiune constantă,  $C_p$ , și la volum constant,  $C_v$ ) pentru legile gazelor. Indicație: Se folosește relația între capacitățile

calorice:  $C_p - C_v = (p + \pi_T) \cdot \alpha_V \cdot V$ ,  $\alpha_V = (\partial V / \partial T)_{p=ct} / V$ .

Rezolvare: Se simplifică expresia  $C_p - C_v$  la:

$$C_p - C_v = (p + \pi_T) \cdot \alpha_V \cdot V = (p + \pi_T) \cdot \frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p=ct} \cdot V = (p + \pi_T) \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p=ct}$$

Expresiile lui  $\pi_T$  au fost obținute anterior (v. Ap. **A1**). Mai urmează a se evalua  $(\partial V / \partial T)_{p=ct}$ .

Nume	Model
Ideal	$p = \frac{RT}{V_m} \rightarrow \left. \frac{\partial V_m}{\partial T} \right _{p=ct} = \frac{V_m}{T} = \frac{R}{p}$ ; $C_p - C_v = R$
Virial	$p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$
	$\left. \frac{\partial V_m}{\partial T} \right _{p=ct} = \frac{1}{T} \cdot \frac{V_m^{-1} + BV_m^{-2} + CV_m^{-3} + \dots}{V_m^{-2} + 2BV_m^{-3} + 3CV_m^{-4} + \dots}$ ; $C_p - C_v = R \cdot \frac{(1 + BV_m^{-1} + CV_m^{-2} + \dots)^2}{1 + 2BV_m^{-1} + 3CV_m^{-2} + \dots}$
van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ , $a = \frac{27 R^2 T_C^2}{64 p_C}$ , $b = \frac{1}{8} \frac{RT_C}{p_C}$
	$\left. \frac{\partial V_m}{\partial T} \right _{p=ct} = \frac{1}{T} \cdot \frac{(V_m - b)^{-1} - aV_m^{-2}}{(V_m - b)^{-2} - 2aV_m^{-3}}$ ; $C_p - C_v = \frac{R}{(V_m - b)} \cdot \frac{(V_m - b)^{-1} - aV_m^{-2}}{(V_m - b)^{-2} - 2aV_m^{-3}}$
Abel-Noble	$p = \frac{RT}{V_m - b}$ , $b = \frac{1}{8} \frac{RT_C}{p_C} \rightarrow \left. \frac{\partial V_m}{\partial T} \right _{p=ct} = \frac{V_m - b}{T}$ ; $C_p - C_v = R$
Redlich-Kwong	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}}$ , $a = \frac{171 R^2 T_C^{2.5}}{400 p_C}$ , $b = \frac{26}{300} \frac{RT_C}{p_C}$
	$\left. \frac{\partial V_m}{\partial T} \right _{p=ct} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{T^{1.5}} \cdot \frac{0.5}{V_m(V_m + b)}}{\frac{R}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{T^{1.5}} \cdot \frac{V_m + V_m + b}{V_m^2(V_m + b)^2}}$ ; $C_p - C_v = \frac{\left( \frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{T^{1.5}} \cdot \frac{0.5}{V_m(V_m + b)} \right)^2}{\frac{R}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{T^{1.5}} \cdot \frac{V_m + V_m + b}{V_m^2(V_m + b)^2}}$
Berthelot modificat	$p = \frac{RT}{V_m} (1 + a - ab)$ , $a = \frac{9}{128} \frac{p T_C}{p_C T}$ , $b = 6 \left( \frac{T_C}{T} \right)^2$
	$\left. \frac{\partial V_m}{\partial T} \right _{p=ct} = \frac{V_m}{T}$ ; $C_p - C_v = R(1 + a - ab)$
Clausius	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T(V_m + c)^2}$ , $a = \frac{27 R^2 T_C^3}{64 p_C}$ , $b = V_C - \frac{RT_C}{4p_C}$ , $c = \frac{3}{8} \frac{RT_C}{p_C} - V_C$
	$\left. \frac{\partial V_m}{\partial T} \right _{p=ct} = \frac{1}{T} \cdot \frac{R(V_m - b)^{-1} + aT^{-2}(V_m + c)^{-2}}{R(V_m - b)^{-2} + 2aT^{-2}(V_m + c)^{-3}}$ ; $C_p - C_v = \frac{(R(V_m - b)^{-1} + aT^{-2}(V_m + c)^{-2})^2}{R(V_m - b)^{-2} + 2aT^{-2}(V_m + c)^{-3}}$
Wohl	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m(V_m - b)} + \frac{c}{T^2 V_m^3}$ , $a = 6p_C T_C V_C^2$ , $b = \frac{V_C}{4}$ , $c = 4p_C T_C^2 V_C^3$
	$\left. \frac{\partial V_m}{\partial T} \right _{p=ct} = \frac{T^{-1} \left( \frac{R}{V_m - b} + \frac{aT^{-2}}{V_m^2} \frac{V_m}{(V_m - b)} - \frac{2c}{T^3 V_m^3} \right)}{\frac{R}{(V_m - b)^2} - \frac{aT^{-2}}{V_m^2} \frac{2V_m - b}{(V_m - b)^2} + \frac{3c}{T^3 V_m^4}}$ ; $C_p - C_v = \frac{\left( \frac{R}{V_m - b} + \frac{aT^{-2}}{V_m^2} \frac{V_m}{(V_m - b)} - \frac{2c}{T^3 V_m^3} \right)^2}{\frac{R}{(V_m - b)^2} - \frac{aT^{-2}}{V_m^2} \frac{2V_m - b}{(V_m - b)^2} + \frac{3c}{T^3 V_m^4}}$

**A3.** Să se calculeze coeficientul izoterm Joule-Thomson ( $\mu_T = (\partial H/\partial p)_{T=ct}$ ) pentru legile gazelor.

Indicație: Se folosește relația sa cu diferența între capacitățile calorice:  $C_p - C_v = (V - \mu_T) \cdot (\partial p/\partial T)_{V=ct}$ .

Rezolvare:  $\mu_T = V - (C_p - C_v)/(\partial p/\partial T)_{V=ct}$  cu  $(C_p - C_v)$  determinate în aplicația **A2** și  $(\partial p/\partial T)_{V=ct}$  determinată în aplicația **A1**. Soluția este dată în următorul tabel.

Nume	Model
Ideal	$p = \frac{RT}{V_m}; C_p - C_v = R; \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _{V_m=ct} = \frac{R}{V_m} \rightarrow \mu_T = V_m - (C_p - C_v) \left( \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _{V_m=ct} \right)^{-1} = 0$
Virial	$p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \rightarrow \mu_T = V_m \left( 1 - \frac{1 + BV_m^{-1} + CV_m^{-2} + \dots}{1 + 2BV_m^{-1} + 3CV_m^{-2} + \dots} \right)$
van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, a = \frac{27 R^2 T_C^2}{64 p_C}, b = \frac{1 RT_C}{8 p_C}$
	$\mu_T = V_m - \frac{(V_m - b)^{-1} - aV_m^{-2}}{(V_m - b)^{-2} - 2aV_m^{-3}} = V_m \left( 1 - \frac{V_m^2 (V_m - b)^{-1} - a}{V_m^3 (V_m - b)^{-2} - 2a} \right)$
Abel-Noble	$p = \frac{RT}{V_m - b}, b = \frac{1 RT_C}{8 p_C}; C_p - C_v = R; \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _{V_m=ct} = \frac{R}{V_m - b} \rightarrow \mu_T = b$
Redlich-Kwong	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m (V_m + b) T^{0.5}}, a = \frac{171 R^2 T_C^{2.5}}{400 p_C}, b = \frac{26 RT_C}{300 p_C};$
	$\frac{C_p - C_v}{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _{V_m=ct}} = \frac{\frac{R}{V_m - b} + \frac{0.5}{T^{1.5}} \cdot \frac{a}{V_m (V_m + b)}}{\frac{R}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{T^{1.5}} \cdot \frac{V_m + V_m + b}{V_m^2 (V_m + b)^2}} \rightarrow \mu_T = V_m - \frac{\frac{R}{V_m - b} + \frac{0.5}{T^{1.5}} \cdot \frac{a}{V_m (V_m + b)}}{\frac{R}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{T^{1.5}} \cdot \frac{V_m + V_m + b}{V_m^2 (V_m + b)^2}}$
Berthelot modificat	$p = \frac{RT}{V_m} (1 + a - ab), a = \frac{9 p T_C}{128 p_C T}, b = 6 \left( \frac{T_C}{T} \right)^2$
	$C_p - C_v = R(1 + a - ab); \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _{V_m=ct} = \frac{R}{V_m} (1 + a - ab) \rightarrow \mu_T = V_m - (C_p - C_v) \left( \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _{V_m=ct} \right)^{-1} = 0$
Clausius	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T(V_m + c)^2}, a = \frac{27 R^2 T_C^3}{64 p_C}, b = V_C - \frac{RT_C}{4p_C}, c = \frac{3 RT_C}{8 p_C} - V_C$
	$\mu_T = V_m - \frac{R(V_m - b)^{-1} + aT^{-2}(V_m + c)^{-2}}{R(V_m - b)^{-2} + 2aT^{-2}(V_m + c)^{-3}}$
Wohl	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m(V_m - b)} + \frac{c}{T^2 V_m^3}, a = 6p_C T_C V_C^2, b = \frac{V_C}{4}, c = 4p_C T_C^2 V_C^3$
	$\mu_T = V_m - \frac{\frac{R}{V_m - b} + \frac{aT^{-2}}{V_m^2 (V_m - b)} - \frac{2c}{T^3 V_m^3}}{\frac{R}{(V_m - b)^2} - \frac{aT^{-2}}{V_m^2 (V_m - b)^2} + \frac{3c}{T^3 V_m^4}}$

**A4.** Să se calculeze valorile molare pentru variația de energie internă ( $\Delta E$ ) în cazul unei dilatări izoterme a oxigenului de la un volum molar inițial de  $1 \text{ dm}^3$  la un volum molar final de  $10 \text{ dm}^3$ .

Indicație: Variația de energie internă ( $dE$ ) se poate obține din următoarea relație:

$$\pi_T = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{T=\text{ct}} ; dE = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{T=\text{ct}} \cdot dV + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V=\text{ct}} \cdot dT ; T = \text{ct.} \rightarrow dT = 0 \rightarrow \Delta E = \int_{V_1}^{V_2} \pi_T(V) dV$$

Rezolvare: Expresiile de calcul ale lui  $\pi_T$  sunt redată în următorul tabel.

Nume	Model, $\pi_T$
Ideal	$p = \frac{RT}{V_m}, \pi_T = 0$
Virial	$p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots\right), \pi_T = 0$
van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, a = \frac{27 R^2 T_C^2}{64 p_C}, b = \frac{1 RT_C}{8 p_C}, \pi_T = \frac{a}{V_m^2}$
Abel-Noble	$p = \frac{RT}{V_m - b}, b = \frac{1 RT_C}{8 p_C}, \pi_T = 0$
Redlich-Kwong	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a V_m^{-1}}{(V_m + b) T^{0.5}}, a = \frac{171 R^2 T_C^{2.5}}{400 p_C}, b = \frac{26 RT_C}{300 p_C}, \pi_T = \frac{1.5a V_m^{-1}}{(V_m + b) T^{0.5}}$
Berthelot modificat	$p = \frac{RT}{V_m} (1 + a - ab), a = \frac{9 p/p_C}{128 T/T_C}, b = \frac{6}{(T/T_C)^2}, \pi_T = 0$
Clausius	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a T^{-1}}{(V_m + c)^2}, a = \frac{27 R^2 T_C^3}{64 p_C}, b = V_C - \frac{RT_C}{4 p_C}, c = \frac{3 RT_C}{8 p_C} - V_C, \pi_T = \frac{2a T^{-1}}{(V_m + c)^2}$
Wohl	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a T^{-1} V_m^{-1}}{V_m - b} + \frac{c T^{-2}}{V_m^3}, a = 6 p_C T_C V_C^2, b = \frac{V_C}{4}, c = 4 p_C T_C^2 V_C^3,$ $\pi_T = \frac{2a T^{-1} V_m^{-1}}{V_m - b} - \frac{3c T^{-2}}{V_m^3}$

Variațiile de energie internă în transformarea izotermă a unui gaz urmând modelele în care  $\pi_T = 0$  este de asemenea nulă (ideal, virial, Abel-Noble, Berthelot modificat). Pentru celelalte modele soluția este:

$$\div \text{ van der Waals: } \Delta E = a \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^2} dV = -\left. \frac{a}{V} \right|_{V_1=1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}^{V_2=10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$\div \text{ Redlich-Kwong: } \Delta E = \frac{1.5a}{T^{0.5}} \int_{V_1}^{V_2} \frac{V^{-1}}{V+b} dV = -\left. \frac{1.5a}{b T^{0.5}} \ln \left(1 + \frac{b}{V}\right) \right|_{V_1=1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}^{V_2=10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$\div \text{ Clausius: } \Delta E = \frac{2a}{T} \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{(V+c)^2} dV = -\left. \frac{2a}{T} \frac{1}{V+c} \right|_{V_1=1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}^{V_2=10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$\div \text{ Wohl: } \Delta E = \frac{2a}{T} \int_{V_1}^{V_2} \frac{V^{-1}}{V-b} dV - \frac{3c}{T^2} \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^3} dV = -\left. \frac{2a}{T} \ln \left(1 + \frac{b}{V}\right) \right|_{V_1=1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}^{V_2=10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} + \left. \frac{3c}{2T^2} \frac{1}{V^2} \right|_{V_1=1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}^{V_2=10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

## Referințe

- <sup>1</sup> Jäntschi L, Ungureșan ML, 2001. Chimie fizică: cinetică și dinamică moleculară. Mediamira: Cluj-Napoca.
- <sup>2</sup> Ungureșan ML, Jäntschi L, 2005. Termodinamică și cinetică chimică. Mediamira: Cluj-Napoca.
- <sup>3</sup> Welch BL, 1947. The generalization of "Student's" problem when several different population variances are involved. *Biometrika* 34(1-2): 28-35.
- <sup>4</sup> Schrödinger E, 1926. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review* 28(6): 1049-1070.
- <sup>5</sup> Heisenberg W, 1927. On the ideological content of quantum theoretical kinematics and mechanics (in German). *Zeitschrift für Physik* 43(3-4):172-198.
- <sup>6</sup> Newton I, 1726. *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*. G. & J. Innys: London.
- <sup>7</sup> McGee TD, 1988. *Principles and Methods of Temperature Measurement*. Wiley: New York.
- <sup>8</sup> Doak RS, 2005. *Galileo: astronomer and physicist*. Compass Point Books: Minneapolis.
- <sup>9</sup> Sârbu C, Jäntschi L, 1998. Statistic Validation and Evaluation of Analytical Methods by Comparative Studies. I. Validation of Analytical Methods using Regression Analysis (in Romanian). *Revista de Chimie* 49(1): 19-24.
- <sup>10</sup> Nașcu HI, Jäntschi L, Hodișan T, Cimpoi CV, Câmpian G, 1999. Some Applications of Statistics in Analytical Chemistry. *Reviews in Analytical Chemistry* XVIII(6): 409-456.
- <sup>11</sup> Baker GL, Gollub JP, Blackburn JA, 1999. Inverting chaos: Extracting system parameters from experimental data. *Chaos* 6(4): 528-533.
- <sup>12</sup> Hatton AD, Gibb SW, 1999. A Technique for the Determination of Trimethylamine-N-oxide in Natural Waters and Biological Media, *Analytical Chemistry* 71(21): 4886-4891.
- <sup>13</sup> Green G, 1828. An essay on the application of mathematical analysis to the theories of electricity and magnetism. Nottingham: T. Wheelhouse.
- <sup>14</sup> Fisher RA, 1922. On the Mathematical Foundations of Theoretical Statistics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 222:309-368.
- <sup>15</sup> Metropolis N, Ulam S, 1949. The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association* 44(247):335-341.
- <sup>16</sup> Sanders, Howard. 1968. Marine Benthic Diversity: A Comparative Study. *The American Naturalist* 102(925): 243-283.
- <sup>17</sup> Fisher RA, 1912. On an Absolute Criterion for Fitting Frequency Curves. *Messenger of Mathematics* 41:155-160.
- <sup>18</sup> Lagrange JL, 1811. *Analytical mechanics* (in French). Paris: Courcier.
- <sup>19</sup> Euler L, 1781. Observations in harmonic progress (in Latin). *Commentarii academiae scientiarum Petropolitanae* 7: 150-161.
- <sup>20</sup> Euler L, 1781. Memorable numbers, in harmonic progression sums, natural occurring (in Latin). *Acta academiae scientiarum Petropolitanae* II:45-75.
- <sup>21</sup> Boltzmann L, 1868. Studies on the balance of kinetic energy between moving material points (in German). *Wiener Berichte* 58: 517-560.
- <sup>22</sup> Stirling J, 1730. *Differential Methods* (in Latin). London: Bowyer.
- <sup>23</sup> Maxwell J, 1860. On the Dynamical Theory of Gases. *Phil Mag* 19:434-436.
- <sup>24</sup> Jüttner F, 1911. Maxwell's law of velocity distribution in the theory of relativity (in German), *Annalen der Physik* 339(5): 856-882.
- <sup>25</sup> Bose SN, 1924. Planck's law and the hypothesis of light quanta (in German). *Zeitschrift für Physik* 26(1): 178-181.
- <sup>26</sup> Einstein A, 1925. Quantum theory of the monatomic ideal gas. Meeting reports of the Prussian Academy of Sciences 1:3-10.
- <sup>27</sup> Fermi E, 1926. On the quantization of the monatomic ideal gas (in Italian). *Rendiconti Lincei* 3:145-149.
- <sup>28</sup> Dirac PAM, 1926. On the Theory of Quantum Mechanics. *Proceedings of the Royal Society Series A* 112(762): 661-677.
- <sup>29</sup> Gauss CF, 1809. Theory of the motion of the heavenly bodies moving about the sun in conic sections (in Latin). Hamburg: Perthes & Besser.
- <sup>30</sup> Jacobi CGJ, 1841. About the functional determinants (in German). Leipzig: Wilhelm Engelmann.
- <sup>31</sup> Barratt S, 1926. Spectroscopy. *The Analyst* 23: 296-320.
- <sup>32</sup> Bohr N, 1913. On the Constitution of Atoms and Molecules. *Philosophical Magazine* 26(153): 476-502.
- <sup>33</sup> Jüttner F, 1911. Maxwell's law of velocity distribution in the relativity theory (In German). *Annalen der Physik* 339(5): 856-882.
- <sup>34</sup> Fermi E, 1926. On the quantization of the monatomic ideal gas (In Italian). *Rendiconti Lincei* 3: 145-149.
- <sup>35</sup> Dirac PAM, 1926. On the Theory of Quantum Mechanics. *Proc Roy Soc Ser A* 112(762): 661-677.
- <sup>36</sup> Bose SN, 1924. Planck's law and the hypothesis of light quanta (in German). *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 26(1): 178-181.

- 
- <sup>37</sup> Einstein A, 1924. Quantum Theory of the Monatomic Ideal Gas (in German). Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse 261-267.
- <sup>38</sup> Einstein A, 1925. Quantum Theory of the Monatomic Ideal Gas. Part II (in German). Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften (Berlin), Physikalisch-mathematische Klasse 3-14.
- <sup>39</sup> Einstein A, 1925. Quantum theory of Ideal Gases (in German). Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften (Berlin), Physikalisch-mathematische Klasse 18-25.
- <sup>40</sup> Dalton J, 1805. Experimental enquiry into the proportion of the several gases or elastic fluids, constituting the atmosphere. *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester, Second Series, I*: 244-258.
- <sup>41</sup> Riemann B, 1868. On the representability of a function by a trigonometric series (In German). *Proceedings of the Royal Philosophical Society at Göttingen* 13: 87-132.
- <sup>42</sup> Fokin LR, 2009. Thermal properties of Mercury (p. 1035). In: Lide DR (ed). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (ed. 89). Boca Raton: Taylor and Francis.
- <sup>43</sup> UNIPHIZ Lab, 2010. FindGraph v. 2.281 (software). <http://www.uniphiz.com/findgraph.htm>
- <sup>44</sup> Parker VB, 1965. Thermal Properties of Uni-Univalent Electrolytes. *Natl Stand Ref Data Series. Natl Bur Stand US, No.2*.
- <sup>45</sup> Joules JP, 1845. XXXI. On the existence of an equivalent relation between heat and the ordinary forms of mechanical power. *Philosophical Magazine Ser3* 27(179): 205-207.
- <sup>46</sup> 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.
- <sup>47</sup> Moore WJ, 1959. p. 423-424 In: *Physical chemistry* (3<sup>rd</sup> ed.). London: Longmans.
- <sup>48</sup> Carnot S, 1824. *Reflections on the motive power of fire and on machines fitted to develop that power* (in French). Paris: Bachelier.
- <sup>49</sup> Meyer EF, 1988. The Carnot cycle revisited. *J Chem Educ* 65(10): 873-874.
- <sup>50</sup> William T (alias Lord Kelvin), 1848. On an Absolute Thermometric Scale. *Philosophical Magazine* 39: 100-106.
- <sup>51</sup> Baron M, 1989. With Clausius from energy to entropy. *J Chem Educ*, 66(12): 1001-1004.
- <sup>52</sup> Donnan FG, 1928. The mystery of life. *J Chem Educ* 5(12): 1558-1569.
- <sup>53</sup> Clausius R, 1862. XIII. On the application of the theorem of the Equivalence of Transformations to the internal work of a mass of matter. *Philosophical Magazine S4* 24(159): 81-97.
- <sup>54</sup> Clausius R, 1862. XXIX. On the application of the theorem of the equivalence of transformations to the internal work of a mass of matter. *Philosophical Magazine S4* 24(160): 201-213.
- <sup>55</sup> Howard IK, 2001. S is for Entropy. U is for Energy. What Was Clausius Thinking?. *J Chem Educ* 78(4): 505-507.
- <sup>56</sup> Debye P, 1912. On the theory of the specific heat (in German). *Annalen der Physik (Leipzig)* 39(4): 789-839.
- <sup>57</sup> Furukawa GT, Saba WG, Reilly ML, 1968. Critical Analysis of the heat-capacity data of the literature and the evaluation of the thermodynamic properties of copper, silver, and gold from 0 to 300 K. *National Standard Reference Data Series National Bureau of Standards* 18. Category 5: Thermodynamic and transport properties. Institute for Basic Standards. Washington: National Bureau of Standards.
- <sup>58</sup> Greaves RJ, Schlecht KD, 1992. Gibbs free energy: The criteria for spontaneity. *J Chem Educ* 69(5): 417-417.
- <sup>59</sup> Vamvakis SN, Schmuckler JS, 1977. Teaching about "why do chemical reactions occur": Gibbs free energy. *J Chem Educ* 54(12): 757-757.
- <sup>60</sup> Bridgman PW, 1914. A Complete Collection of Thermodynamic Formulas. *Phys. Rev.* 3(4): 273-281.
- <sup>61</sup> Clapeyron BPE, 1834. Memory on the motive power of heat (In French). *Journal de l'École Polytechnique XIV*: 153-190.
- <sup>62</sup> Nernst W, 1926. *The New Heat Theorem*. London: Methuen and Company, 78-85.
- <sup>63</sup> Spartan '10, 2011. Software, v. 1.1.0. Irvine: Wavefunction Inc. Online: <http://www.wavefun.com>
- <sup>64</sup> Jäntschi L, 2010. Genetic Algorithms and their Applications (in Romanian). PhD Thesis in Horticulture (PhD Advisor: Prof. Dr. Radu E. SESTRĂȘ). Cluj-Napoca: University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine.
- <sup>65</sup> Jäntschi L, 2000. Prediction of Physical, Chemical and Biological Properties using Mathematical Descriptors (in Romanian). PhD Thesis in Chemistry (PhD Advisor: Prof. Dr. Mircea V. DIUDEA). Cluj-Napoca: Babeș-Bolyai University.
- <sup>66</sup> Jäntschi L, Bolboacă SD, Sestraș RE, 2010. Meta-heuristics on quantitative structure-activity relationships: study on polychlorinated biphenyls. *Journal of Molecular Modeling* 16(2): 377-386.
- <sup>67</sup> Lennard-Jones JE, 1924. On the Determination of Molecular Fields. *Proc R Soc Lond A* 106(738): 463-477.
- <sup>68</sup> Mie G, 1903. To the kinetic theory of monatomic body (in German). *Annalen der Physik* 316(8): 657-697.
- <sup>69</sup> Morse PM, 1929. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Phys Rev* 34(1): 57-64.

- <sup>70</sup> Ige J, Akanni MS, Morakinyo MK, Owoyomi O, 2005. A Kinetic Study of the Leaching of Iron and Manganese from a Nigerian Tantalite-columbite Ore. *J Appl Sci* 5: 496-502.
- <sup>71</sup> Kirby WH, 1991. Temperature sensitivity of mercury-manometer bubble gages. U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations. Report 91-4038.
- <sup>72</sup> Roux MV, Temprado M, Chickos JS, Nagano Y, 2008. Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J Phys Chem Ref Data* 37(4): 1855-1996.
- <sup>73</sup> Petit A-T, Dulong P-L, 1819. Research on some important points of the theory of heat (in French). *Annales de Chimie et de Physique* 10: 395-413.
- <sup>74</sup> Chase MW, Curnutt JL, Downey JR, McDonald RA, Syverud AN, Valenzuela EA, 1982. JANAF Thermochemical Tables, 1982 Supplement. *J Phys Chem Ref Data* 11(3): 695-940.
- <sup>75</sup> Wagman DD, Evans WH, Parker VB, Schumm RH, Halow I, Bailey SM, Churney KL, Nuttall RL, 1989. Erratum: The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units [J. Phys. Chem. Ref. Data 11, Suppl. 2 (1982)] *J Phys Chem Ref Data* 18(4): 1807-1812.
- <sup>76</sup> Berger LI, 2009. Properties of semiconductors. p. 12/80-12/92 In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 90th Edition Internet Version 2010 (Ed.: Linde DR). CRC Press: Boca Raton.
- <sup>77</sup> Linde DR (Ed), 2009. Standard thermodynamic properties of chemical substances. p. 5/18 In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 90th Edition Internet Version 2010 (Ed.: Linde DR). CRC Press: Boca Raton.
- <sup>78</sup> Shomate CH 1954. A method for evaluating and correlating thermodynamic data. *J Phys Chem* 58(4): 368-372.
- <sup>79</sup> U.S. Secretary of Commerce, 2011. NIST Chemistry Web Book. National Institute of Standards and Technology. Online: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- <sup>80</sup> Kirchhoff G, 1860. About the Fraunhofer lines (in German). *Annalen der Physik* 185(1): 148-150.
- <sup>81</sup> van der Waals JD, 1873. On the continuity of the gas and liquid state (In Dutch). PhD Thesis, Leiden University, The Netherlands.
- <sup>82</sup> Noble A, Abel FA, 1875. Researches on explosives. Fired gunpowder. *Phil Trans Roy Soc Lond* 165: 49-155.
- <sup>83</sup> Redlich O, Kwong JNS, 1949. On The Thermodynamics of Solutions. *Chemical Reviews* 44(1): 233-244.
- <sup>84</sup> Berthelot M, 1879. Essay on mechanical chemistry founded on thermo chemistry (In French). Paris: Dunod.
- <sup>85</sup> Clausius R, Browne WR, 1879. The mechanical theory of heat. London, Macmillan.
- <sup>86</sup> Wohl A, 1914. Investigation of the condition equation (In German). *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)* 87: 1-39.
- <sup>87</sup> Reid RC, Prausnitz JM, Poling BE, 1987. The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill: New York.
- <sup>88</sup> Kehiaian HV, 2009. Virial Coefficients of Selected Gases. In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Ed. Lide DR). 89(6): 27-35.
- <sup>89</sup> Wagner W, Ewers J, Schmidt R, 1984. An equation of state for oxygen vapour - second and third virial coefficients. *Cryogenics* 24(1): 37-43.
- <sup>90</sup> Gurvich LV, Iorish VS, Yungman VS, Dorofeeva OV, 2009. Thermodynamic properties as a function of temperature. In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Ed. Lide DR). 89(5): 43-65.
- <sup>91</sup> NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook, 2011. Isobaric properties for Water. In: *Thermophysical Properties of Fluid Systems*. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- <sup>92</sup> Ruffner JA, 1963. Reinterpretation of Genesis Newton's "Law of Cooling". *Archive for History of Exact Sciences* 2(2): 138-152.
- <sup>93</sup> Adiutori, EF, 1990. A new look at the origin of the heat transfer coefficient concept. As 89-HT-3 In: *Jt. ASME/AChE National Heat Transfer Conference Proceedings*, Philadelphia: The American Society of Mechanical Engineers.
- <sup>94</sup> Newton I, 1701. Scale degrees of heat. Heat description and figs (In Latin). *Phil Trans Roy Soc (London)* 22: 824-829.
- <sup>95</sup> International Organization for Standardization, 1992. International Standard ISO 31-4: Quantities and units, Part 4: Heat. Annex B (informative): Other units given for information, especially regarding the conversion factor.
- <sup>96</sup> Beck M, 2012. Quantum mechanics: Theory and experiment. New York: Oxford University Press.
- <sup>97</sup> Feynman RP, 1998. (1918-1988). Statistical mechanics: a set of lectures. Boulder: Westview Press.
- <sup>98</sup> Lide DR, 2009. Enthalpy of Solution of Electrolytes. In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Ed. Lide DR). 90(5): 86-86.
- <sup>99</sup> Parker VB, 1965. Thermal Properties of Uni-Univalent Electrolytes. Category 5: Thermodynamic and transport properties. National Standards Reference Data Series. National Bureau of Standards 2, U.S.
- <sup>100</sup> Kreith F, Manglik RM, Bohn MS, 2011. Principles of heat transfer, 7<sup>th</sup> edition. Stamford: Cengage Learning.

- 
- <sup>101</sup> Filliben JJ, Heckert A, Lipman RR, 1978-2013. Dataplot: free, public-domain, multi-platform (Unix, Linux, Mac OS X, Windows XP/VISTA/7) software system for scientific visualization, statistical analysis, and non-linear modeling. Statistical Engineering Division. National Institute of Standards and Technology. U.S. Commerce Department's Technology Administration. URL: <http://www.itl.nist.gov/div898/software/dataplot/>
- <sup>102</sup> Advanced Graphics Software, 1985-2013. SlideWrite Plus for Windows (v. 3.0). URL: <http://slidewrite.com/>
- <sup>103</sup> Sârbu C, Jäntschi L, 1998. Validarea și Evaluarea Statistică a Metodelor Analitice prin Studii Comparative. I. Validarea Metodelor Analitice folosind Analiza de Regresie. *Revista de Chimie* 49(1): 19-24.
- <sup>104</sup> Baker GL, Gollub JP, Blackburn JA, 1996. Inverting chaos: Extracting system parameters from experimental data. *Chaos* 6(4): 528-533.
- <sup>105</sup> Thomas R, 2004. Practical guide to ICP-MS. New York: M. Dekker.
- <sup>106</sup> Bouchonnet S, 2013. Introduction to GC-MS spectrometry. Boca Raton: Taylor & Francis.
- <sup>107</sup> Meyer V, 1876. Method for determining the vapor density of high-boiling body (In German). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 9(2): 1216-1228.
- <sup>108</sup> Meyer V, 1877. About vapor density determination (In German). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 10(2): 2068-2073.
- <sup>109</sup> Meyer V, 1877. Method for determining the density of vapor of high boiling body (In German). *Zeitschrift für Analytische Chemie* 61(1): 482-494.
- <sup>110</sup> Meyer V, 1878. For the vapor density determination (In German). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 11(2): 1867-1870.
- <sup>111</sup> Lambert WD, 1945. The international gravity formula. In: *The Daly Volume: Problems in Geology and Geophysics*, A volume dedicated to Reginald Aldworth Daly (Ed: Lull RS). *American Journal of Science* 243A: 360-392.