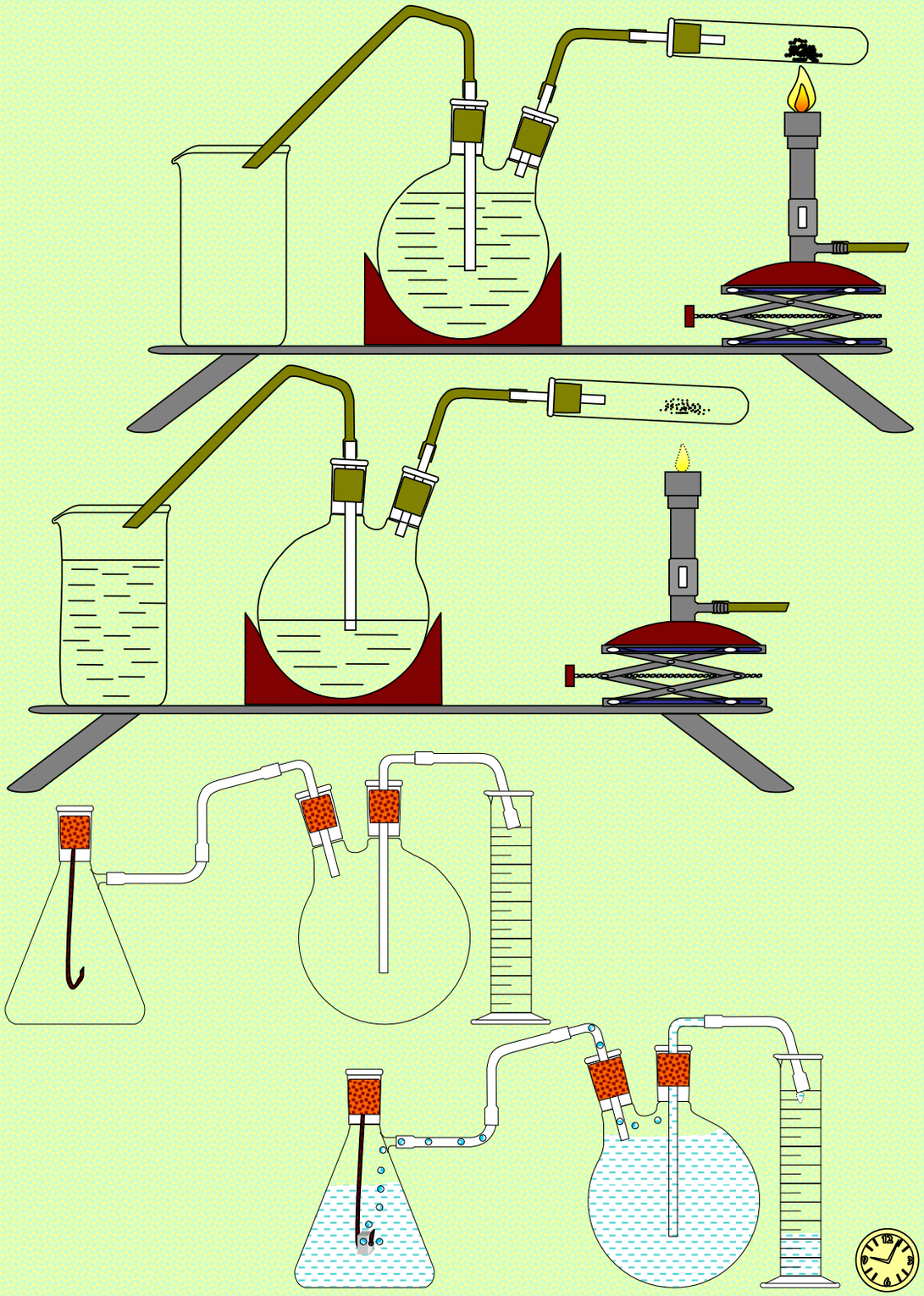
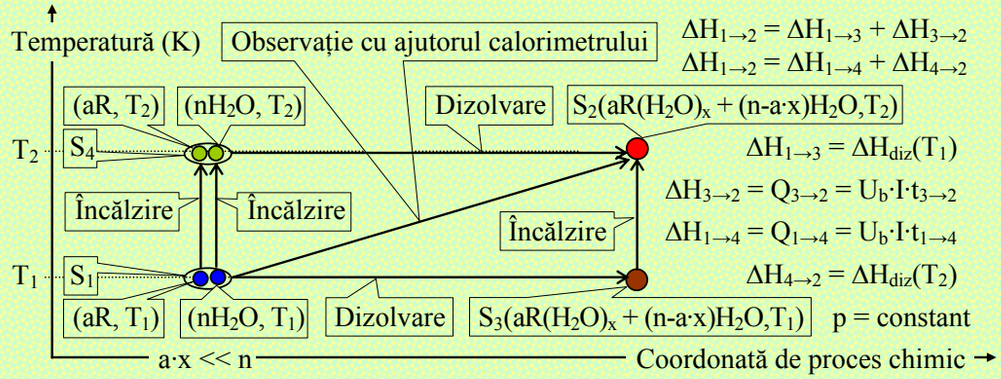


ISBN 978-973-86211-0-7
eISBN 978-606-93534-0-0

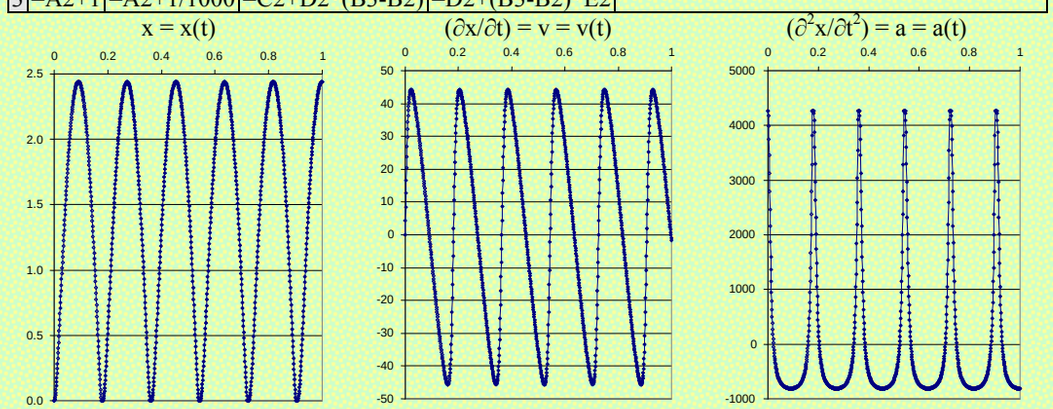
L. Jäntschi ▶ Chimie fizică - teorie, aplicații și probleme ◀ AcademicDirect

Lorentz JÄNTSCHI



Chimie fizică - teorie, aplicații şi probleme

	A	B	C	D	E
1	n	t_n	x_n	dx/dt_n	a_n
2	0	0	0	0	=(0.532*(0.004+C2*0.01)^(-5/3)-1013.25)
3	=A2+1	=A2+1/1000	=C2+D2*(B3-B2)	=D2+(B3-B2)*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 şi 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
Online din: 5 Ianuarie 2014.

Prefață

Cuvântul autorului

Conf. Univ. Dr. Lorentz JÄNTSCHI

Chimia, aşa cum se poziționează ca disciplină fundamentală, este o punte între materia fizică şi manifestarea biologică. Aşa cum se remarcă din conținutul cărții "Chimie fizică - teorie, aplicații şi probleme", Chimia fizică este descendentul chimiei care foloseşte intensiv matematica drept pilon principal de susținere deosebindu-se astfel de Biochimie, care foloseşte informatica. Experimentul, aşa cum este el concretizat în fizică şi chimie, şi virtualizat în matematică şi informatică, este ghid pentru stabilirea principiilor şi regulilor de calcul. Având aceste elemente în minte, experiența scrierii, predării şi 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 şi Fizică (1997) şi a frecventat fără însă a finaliza 3½ din 4 ani de studii (1996) de Matematică, toate la Universitatea Babeş-Bolyai. A urmat un master în Inginerie agricolă (2002, USAMVCN) şi două doctorate: în Chimie (2000, UBB) şi în Horticultură (2010, USAMVCN). Este conducător de doctorat în Chimie din 2013 în urma susținerii unei teze de abilitare tridisciplinare (Chimie - Matematică - Informatică): Structură vs. Proprietate - Algoritmi şi Modele.

Cuvântul referenților

Prof. Univ. Dr. Eugen CULEA

Lucrarea "Chimie fizică - teorie, aplicații şi probleme" elaborată de dr. Jantschi Lorentz se adresează studenților de la facultățile de inginerie sau ştiințele naturii constituindu-se într-un instrument extrem de util pentru asimilarea cunoştințelor din domeniul Chimiei fizice. În acelaşi timp, lucrarea este, fără îndoială, şi un material util specialiştilor din domeniul ştiințelor naturii.

Lucrarea cuprinde o Introducere urmata de 3 capitole (Macro vs. Micro, Termodinamică, Aplicații experimentale) şi se încheie cu o listă de Referințe. Fiecare dintre capitole conține o parte de aplicații care este menita sa ajute aprofundarea cunoştințelor acumulate la capitolul respectiv.

Primul capitol, intitulat "Macro vs. Micro" introduce mărimile şi măsurabilele specifice domeniului pe baza legăturii strânse între caracteristicile microscopice ale materiei şi măsurabilele macroscopice accesibile experimental. Este definit aici conceptul de echilibru abordat de o maniera 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 şi 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 şi noțiunilor de statistică.

În sfârşit, capitolul al treilea, intitulat "Aplicații experimentale", prezintă o serie de aplicații experimentale referitoare la transformări chimice, fizice şi 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, şi care vizează utilizarea legii gazelor reale cu reducerea la minimum a erorilor de aproximare.

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

Prof. Univ. Dr. Radu E. SESTRAŞ

Noua operă ştiinţifică elaborată de dl. Dr. Lorentz JÄNTSCHI, "Chimie fizică - teorie, aplicaţii şi probleme", reprezintă a treia ediţie a unei cărţi de "Chimie fizică", scrisă de autor în tematica cursului universitar pentru studenţii domeniului de studiu "Ingineria materialelor". Dacă în primele două ediţii, scrise în co-autorat (Jäntschi L, Ungureşan ML, 2001, Chimie fizică: cinetică şi dinamică moleculară, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca; Ungureşan ML, Jäntschi L, 2005, Termodinamică şi cinetică chimică, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca), au fost abordate în principal procesele chimico-fizice care se desfăşoară în soluţii, în prezenta ediţie s-a alocat un spaţiu mai amplu proceselor în fază gazoasă.

Relevanta activitate academică şi de cercetare, precum şi experienţa consistentă a profesorului Lorentz JÄNTSCHI, se concretizează în această operă, structurată în trei capitole, ca o binevenită continuare a ediţiilor precedente. În prima parte, sunt sintetizate legăturile dintre caracteristicile microscopice ale materiei şi măsurabilele macroscopice, definindu-se conceptul de echilibru într-o manieră complexă, mecanică, termică, chimică, şi introducându-se un concept original pentru numărul de componente ale energiei (capitolul ‘Macro vs. Micro’). Urmează studiul proceselor fizice şi chimice care au loc cu transfer de căldură, în care procesele termodinamice sunt analizate prin utilizarea instrumentelor specifice şi noţiunilor de statistică (capitolul ‘Termodinamică’). Aplicaţiile experimentale din ultima parte se referă la obţinerea oxigenului în laborator şi studiul legii gazelor, studiul difuziei în stare gazoasă şi al vitezelor moleculare, determinarea căldurii de topire şi a capacităţii calorice în fază solidă, determinarea transferului de căldură în soluţii şi calibrarea instrumentaţiei, determinarea căldurii de reacţie, determinarea maselor moleculare, studiul vitezei de reacţie, aplicaţii de calcul (capitolul ‘Aplicaţii experimentale’).

Este de apreciat modul în care autorul reuşeşte să integreze problematicile abordate într-o lucrare deosebit de utilă şi, totodată, relativ facilă studenţilor, în special de la facultăţile de inginerie şi ştiinţele naturii, dar şi complexă, incluzând pe lângă aspecte ‘clasice’ şi unele noi, inedite, la cel mai înalt nivel academic şi de cercetare în domeniu. Capacitatea de înţelegere şi integrare a cunoştinţelor, experienţa autorului ilustrată de numeroasele domenii în care îi sunt indexate lucrările în bazele de date academice se regăsesc armonios şi în prezenta lucrare, cu nuanţe multi- şi transdisciplinare.

A rezultat o lucrare de interes ştiinţific, utilă atât pentru studenţi, cât şi pentru specialiştii din domeniu. Reuşita demersului ştiinţific este completată şi de rigoarea informaţiei 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 şi de ţinuta grafică a lucrării.

Prof. Univ. Dr. Mugur C. BĂLAN

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

Este remarcabil faptul că prin conţinutul lucrării, în zona de joncţiune dintre domeniile

menționate a fost identificată termodinamica fundamentală, aceasta reprezentând "spațiul de manifestare" pentru ideile enunțate şi demonstrate în lucrare, ceea ce conferă un grad de originalitate deosebit de ridicat acestui material, nu numai din punct de vedere ştiințific, ci şi din punct de vedere didactic.
Pornind de la această observație, se remarcă faptul că deşi urmăreşte tematica unui curs universitar de chimie fizică, lucrarea depăşeşte condiția unui "simplu" curs şi prezintă potențialul unei lucrări de referință pentru modul în care pot fi integrate noțiuni şi informații din domenii diverse, cu menținerea în acelaşi timp a unui caracter unitar şi coerent.
Printr-o abordare riguroasă din punct de vedere ştiințific, lucrarea reuşeşte prin utilizarea ingenioasă şi originală a unui aparat matematic elegant, să extragă din toate domeniile pe care le explorează, informații şi enunțuri de cea mai mare importanță pentru ingineria termică, fiind adresată de autor în primul rând studenților de la specializarea ingineria materialelor.
Lucrarea introduce şi clarifică o serie de noțiuni fundamentale, importante pentru studenți, pentru specialiştii din fizică şi chimie, dar şi pentru ingineri.
Având în vedere că lucrarea abordează toate aspectele studiate din trei puncte de vedere: teorie, aplicații şi probleme, perspectiva pe care o asigură asupra acestor aspecte studiate este completă şi extrem de utilă pentru cititor în general şi pentru implementarea practică în particular.
Prin furnizarea unor cunoştințe teoretice fundamentale şi prin prezentarea unor aplicații tehnice inedite dar sugestive şi foarte bine alese, lucrarea contribuie la dezvoltarea unor competențe şi aptitudini multiple şi complexe.
Este remarcabil şi 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 ştiință ale căror contribuții au definit conceptele pe baza cărora s-au dezvoltat domeniile ştiințifice 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 ştiințifice originale şi au fost prelucrate prin cele mai moderne metode matematice şi informatice.
Recomand cu căldură lectura lucrării, tuturor celor care se vor găsi "față în față" cu aceasta.

Cuprins

Introducere **1**

Macro vs. micro **2**

Funcția de măsurare *2*

Cantitatea de substanță *5*

Echilibrul mecanic şi presiunea *7*

Echilibrul termic şi temperatura *8*

Echilibrul chimic şi compoziția *10*

Starea de echilibru şi parametrii de stare *12*

Sistemele de particule şi metoda rarefacției *14*

Distribuția multinomială după energii şi maximizarea şansei de observare *16*

Entropia din numărul de stări energetice *18*

Modelul gazului ideal *18*

Distribuția Maxwell după viteze *19*

Distribuția după viteze pentru un număr oarecare de componente ale energiei *24*

Legea gazului ideal şi relația între temperatură şi viteza moleculelor *26*

Gaze ideale cu molecule din mai mulți atomi *27*

Analiză spectrală *29*

Distribuția după stări energetice Jüttner *30*

Distribuția după stări energetice Fermi-Dirac *31*

Distribuția după stări energetice Bose-Einstein *33*

Aplicații de calcul *35*

Termodinamică **43**

Energia internă a ansamblurilor moleculare şi echilibrul chimic *43*

Procese elementare *46*

Efectuarea de lucru mecanic şi procese cvasistatice *46*

Dilatarea *46*

Schimbul de căldură şi echilibrul termic *47*

Dilatarea cvasistatică izotermă a gazului ideal *47*

Principiul I al termodinamicii *48*

Procese adiabatice şi măsurarea variației energiei interne *48*

Căldura în procesele ciclice *49*

Capacități calorice. Calorimetrul. Entalpia *49*

Cinetica dizolvării *53*

Ecuații de stare şi transformări infinitezimale ale parametrilor de stare *57*

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

Introducere

Lucrarea 'Chimie fizică - teorie, aplicații şi 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 [1] şi [2], 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 desfăşoară în soluții, în această ediție este acordat un spațiu mai larg proceselor în fază gazoasă.

Prima parte, intitulată 'Macro vs. micro' introduce mărimile şi măsurabilele specifice domeniului prin intermediul legăturii intrinseci între caracteristicile microscopice ale materiei şi măsurabilele macroscopice ale observației, defineşte cadrul complex al conceptului de echilibru privit sub toate aspectele sale: mecanic, termic şi 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 şi 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 eşantioane de volume şi variațe inegale [3].

A doua parte, intitulată 'Termodinamică' acoperă din punct de vedere teoretic studiul proceselor fizice şi 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, aşa 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) şi respectiv fizico-chimice (dizolvarea). Un element de noutate care este important pentru specificul domeniului ingineresc este prezent în această parte a cărții, şi 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 mimimum a erorii de aproximare. De aceeaşi reducere la minimum a erorii de aproximare beneficiază şi partea de prelucrare şi interpretare a datelor din cadrul experimentelor ce vizează transferul de căldură.

Macro vs. micro

Funcția de măsurare

Ştiința, aşa cum o cunoaştem noi astăzi, ne oferă răspunsuri la o serie de probleme practice. În fapt, principiile şi legile chimice, fizice şi chiar matematice au luat naştere 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, şi al măsurătorilor experimentale avem asigurate două caracteristici ale relației între elementele observate şi proprietățile acestora (v. Fig. 1). astfel, pentru toate elementele observate posedăm o înregistrare a proprietății - având astfel asigurată serializarea (SE) - şi aceasta este unică (într-un moment de spațiu şi timp definit) având deci asigurată şi unicitatea (UQ).

Relații binare			
RE	Reflexive	$(a,a) \in RE$	$=, \subseteq, \mid, \leq$
CR	Coreflexive	$(a,b) \in CR$ atunci $a \equiv b$	$=$
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 $a \equiv b$	$\leq$
AS	Asimetrice	$(a,b) \in AS$ atunci $(b,a) \notin AS$	IH, $<$
TS	Tranzitive	$(a,b), (b,c) \in TS$ atunci $(a,c) \in TS$	$=, \leq, <, \subseteq, \mid, \Rightarrow$, IH
TL	Totale	$(a,b) \in TL$ sau $(b,a) \in TL$	$\leq$
TC	Trihotome	exact una din $(a,b) \in TL$, $(b,a) \in TL$, $a \equiv b$	$<$
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 $b \equiv c$	$f(\cdot)$
EQ	Echivalențe	atunci RE, SY, TS	$=, \sim, \equiv$, CM, CD, $\|\|$
PO	Ordine parțială	atunci RE, NS, TS	$\mid$
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	Moştenire	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 şi nici pentru funcția de măsurare, astfel încât putem spune că ceea ce realizează funcția de măsurare exprimă informațional o funcție matematică (v. Fig. 2).

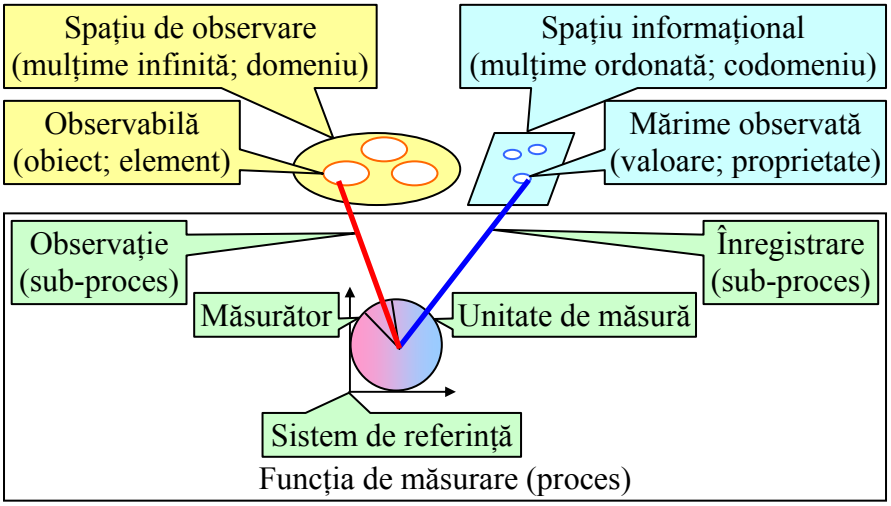


Fig. 2. Măsurarea e o funcție

Există o serie de variabile implicit asociate funcției de măsură, cele mai importante fiind cele legate de spațiu (coordonatele observației) şi 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 şi 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 Ψ: 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) şi momentul de timp t); $i\hbar\partial/\partial t$: operatorul energiei; i: este unitatea

imaginară ($i = \sqrt{-1}$); ħ: constanta lui Planck redusă ($\hbar = h/2\pi$); $h = 6.62606 \cdot 10^{-34}$ J·s; $\hat{H}$: operatorul Hamilton ($\hat{H} = -\hbar^2\nabla^2/2m$); ∇^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 şi a rămas sub numele de "pisica lui Schrödinger" (v. Fig. 3).

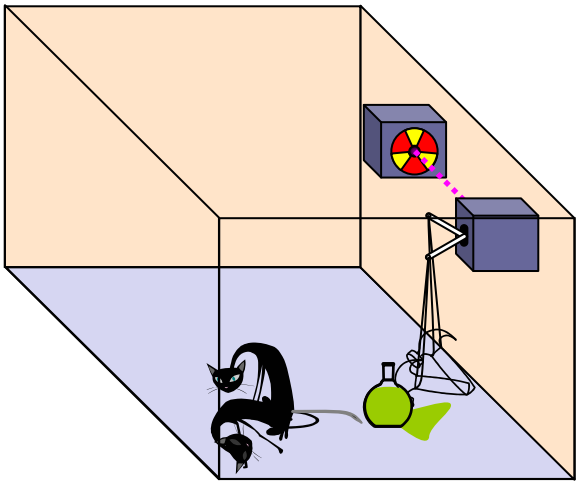


Fig. 3. Pisica lui Schrödinger

Mergând mai departe, în 1927 Heisenberg stabileşte un principiu cu privire la limitele funcției de măsură - Principiul incertitudinii (Heisenberg) [5]. Principiul stabileşte prin inegalități (precise) că anumite perechi de proprietăți fizice cum sunt poziția şi momentul nu pot fi simultan cunoscute cu o precizie mare arbitrară:

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

unde σ_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 stabileşte că un minim există pentru produsul incertitudinilor acestor proprietăți care este egal (sau mai mare) cu jumătate din constanta Planck redusă ($\hbar = h/2\pi$) şi acest fapt este independent de metoda sau instrumentul de măsură, şi ține strict de natura ondulatorie a universului (v. Fig. 4).

Fig. 4. Amplitudinea probabilității Ψ(x) într-un caz unidimensional şi 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 β, γ	Se diferențiază prin proprietăți
- Materie	Întreg spațiul de observabile nerelativiste
- Corp	Viteză mult mai mică decât viteza luminii
- Ansamblu materiale	Compoziție (chimică) variabilă şi 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 şi unică

Fig. 5. Structura universului

Cantitatea de substanță

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

Indiferent de nivelul de structură la care ne referim numărul de particule (compuşi 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 şi al căror număr este egal cu numărul de atomi de carbon existenți în 0.012 kg (12g) din izotopul acestuia ^{12}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 şi exprimă valoarea aproximativă a numărului de atomi de carbon existenți în 0.012 kg (12g) din izotopul acestuia ^{12}C: $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}.

Prin intermediul cantității de substanță o serie de proprietăți observate au caracter intensiv şi 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 şi consecință 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 şi este o mărime extensivă, şi 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 numeşte o soluție diluată, o soluție ce conține cel mult 10^{-2} mol·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:

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

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 $\alpha_1:\alpha_2:\ldots:\alpha_J$ (cum ar fi pentru $C_2O_4H_2$, $\alpha_1:\alpha_2:\alpha_3 = 2:4:2 = 1:2:1$), şi 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 $N_j = N \cdot \alpha_j / \Sigma_j \alpha_j$. Fracția molară a amestecului este:

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

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

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

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

În formula de mai sus intervin numai mărimi intensive (x_j, M_j şi V_m) şi astfel defineşte 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 şi îşi 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, aşa cum rezultă din teoria cinetico-moleculară.

Echilibrul mecanic şi presiunea

Principiile mecanicii Newtoniene definesc cadrul în care se stabilesc interacțiunile de natură mecanică la nivel macroscopic [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 (şi viteza este nulă) fie se mişcă pe o linie dreaptă cu viteză constantă (şi viteza sa este nenulă). A doua lege face legătura între forță şi accelerație prin intermediul masei ($F=m\cdot a$) în timp ce a treia lege defineşte regula acțiunii şi reacțiunii - la o forță aplicată asupra unui corp acesta răspunde cu o forță egală şi de semn contrar.

Sumarizând, o consecință imediată a primului principiu este că condiția necesară şi 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, şi anume ca şi 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, şi astfel este uşor de imaginat la suprafața de contact. În acest sens, presiunea se defineşte ca raportul dintre forță şi 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 şi o temperatură aflate în contact acestea se află în echilibru mecanic dacă cele două presiuni sunt egale. Este uşor 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 şi 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).

$p_{i1} \neq p_{i2}$	$\mathbf{S_1[p_{i1},V_{i1},T_{i1}]}$	$\mathbf{S_2[p_{i2},V_{i2},T_{i2}]}$	dezechilibru mecanic
$p_f = p_{f1} = p_{f2}$	$\mathbf{S_1[p_f,V_{f1},T_{f1}]}$	$\mathbf{S_2[p_f,V_{f2},T_{f2}]}$	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 Pa = 1 N/m^2. Tabelul de mai jos listează şi alte unităţi de măsură şi expresiile de conversie a acestora (v. Tab. 1).

	Pa	bar	at	atm	Torr	psi
1Pa=	1	10^{-5}	$1.0197\cdot10^{-5}$	$9.8692\cdot10^{-6}$	$7.5006\cdot10^{-3}$	$1.450377\cdot10^{-4}$
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	$1.333224\cdot10^{-3}$	$1.359551\cdot10^{-3}$	$1.315789\cdot10^{-3}$	1	$1.933678\cdot10^{-2}$
1psi=	6894.8	$6.8948\cdot10^{-2}$	$7.03069\cdot10^{-2}$	$6.8046\cdot10^{-2}$	51.71493	1
1Pa=	Presiunea corespunzătoare exercitării unei forţe de 1N pe o suprafaţă de 1m^2					
1bar=	Presiunea aproximativ egală cu presiunea atmosferică la nivelul mării					
1at=	Presiunea aproximativ egală cu cea exercitată de un kilogram pe o suprafaţă de 1cm^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 suprafaţă de 1inch^2					

Tab. 1. Unităţi de măsură pentru presiune

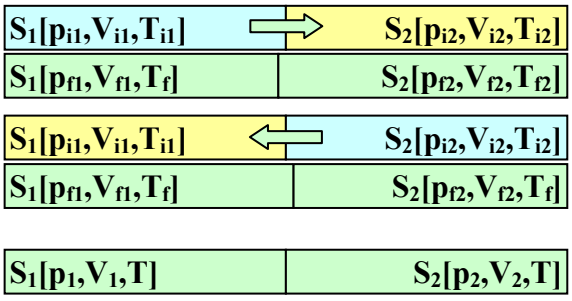
Echilibrul termic şi temperatura

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

O variaţie de temperatură indică un transfer de energie înmagazinată sub formă de agitaţie termică de la un obiect la altul iar semnul variaţiei de temperatură indică direcţia de transfer a energiei. Astfel, dacă A are temperatură mai mare decât B atunci transferul de energie sub formă de agitaţie termică la contactul dintre A şi B se face de la A spre B.

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

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



Dacă $T_{i1}>T_{i2}$ atunci transferul de căldură (→) are loc de la S_1 la S_2

Dacă $T_{i1}<T_{i2}$ atunci transferul de căldură (→) are loc de la S_2 la S_1

Dacă $T_1=T_2$ are loc echilibrul termic între S_1 şi S_2 şi nu se produce transfer de căldură

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

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

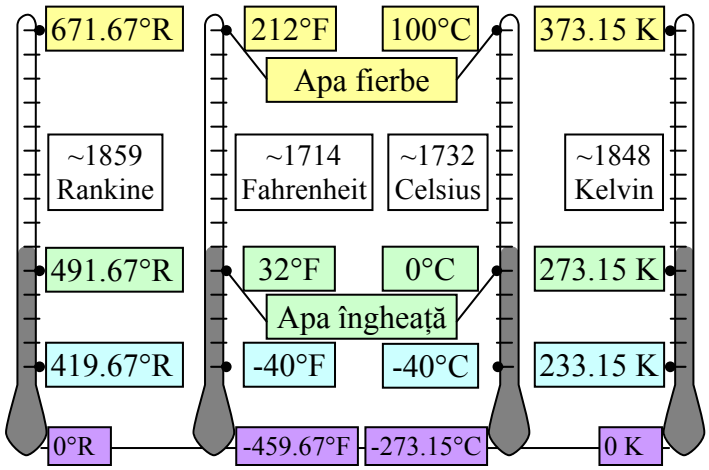


Fig. 8. Termometrul cu mercur şi 4 scale de temperatură

Conversia între scala de temperatură uzuală (°C) şi 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 şi relaţiile acestora cu scara Celsius

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

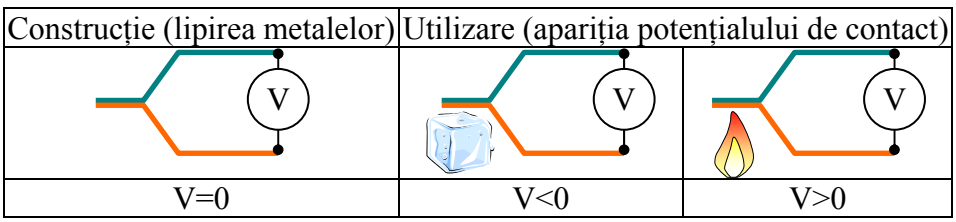


Fig. 9. Principiul termocuplului

Tab. 3 exemplifică câteva termocupluri, domeniul de utilizare al acestora şi potenţialul de contact.

	$(Pt,Rh)_{30\%Rh}$ || $(Pt,Rh)_{6\%Rh}$		(Ni,Cr) || (Cu,Ni)		
	domenii de temperatură şi coeficienţi 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
1	6.9971500e+2	2.8510504e+2	1.6977288e+1	1.7057035e+1	$f(U) = \sum_{k=0}^{8} d_k \cdot U^k$
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	t=f(U), t în °C, U în mV
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	1.8661696-4	-3.4034030e-4	-1.3735879e-9	
8	-2.4742860e+0	-2.4878585-6	-1.1564890e-5	1.0629823e-11	

	Fe || (Cu,Ni)			(Ni,Cr) || (Ni,Al)		
	domenii de temperatură şi coeficienţi 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	0.000000e+0	-3.11358187e+3	0.0000000e+0	0.000000e+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 şi funcţia de conversie tensiune (mV) → temperatură (°C)

Echilibrul chimic şi compoziţia

Este uşor de intuit că conceptul de echilibru chimic este definit în raport cu compoziţia chimică (v. Fig. 5) care la rândul său în raport cu constituenţii - compuşii chimici. Din acest punct de vedere este cel mai complex concept de echilibru, şi numai pentru faptul că pentru a fi pus în evidenţă 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 urmăreşte [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 raţionalizare. În acest sens, se pot pune mai multe întrebări. De exemplu: Ce fel de probă este: organică sau anorganică? Ce informaţie se caută? Care este precizia cerută? Este o probă mare sau una mică? Componenţii de interes sunt majoritari în probă sau sunt constituenţii minori? Ce obstacole există? Câte probe trebuie să fie analizate? Există echipament şi 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 şi 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 şi sensibilitatea cerute, selectivitatea şi 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 compuşii chimici (v. Fig. 5) definiți în sensul unei structuri chimice definite şi unice. Raționalizarea structurii chimice se face prin intermediul formulelor chimice. În acest sens, Fig. 5 se poate desfăşura în continuare astfel:

Structură	Proprietate
Compus chimic	Structură moleculară definită şi unică
Formulă brută	Numărul de atomi din fiecare element în raport cu unul dintre elemente
Formulă moleculară	Numărul de atomi ai fiecărui element cuprinşi 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 şi unghiurile pe care legăturile între aceştia le formează nu este suficient pentru a accepta că referim o structură moleculară definită şi unică este butanul şi anume conformerii acestuia "Gauche g-" şi "Gauche g+" care au proprietatea de a răsuci diferit lumina polarizată (v. Fig. 11).

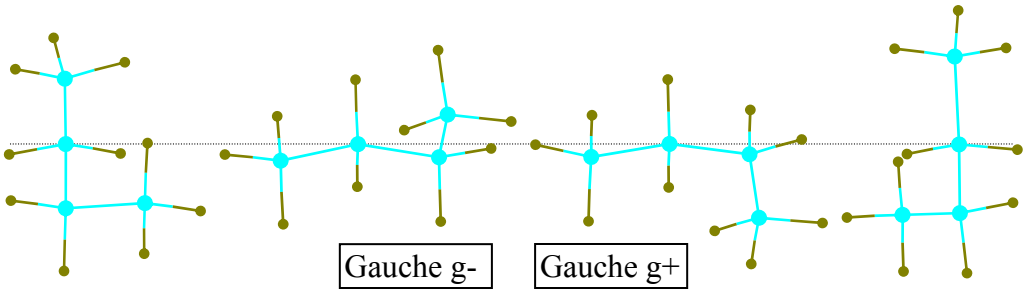


Fig. 11. Conformerii butanului "Gauche g-" şi "Gauche g+"

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

Starea de echilibru şi parametrii de stare

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

Cel puţin definiţia echilibrului chimic presupune existenţa unei stări staţionare în timp şi din acest punct de vedere o consecinţă imediată este reflexivitatea echilibrului: dacă A este în echilibru, atunci A este în echilibru cu A. De asemenea trebuie să acceptăm şi simetria echilibrului: dacă A este în echilibru cu B atunci şi B este în echilibru cu A. Mai mult, este asigurată şi tranzitivitatea ("principiul 0 al termodinamicii"): dacă A în echilibru cu B, şi B în echilibru cu C atunci A este în echilibru cu C astfel încât conceptul de echilibru defineşte o relaţie de echivalenţă 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]
Echivalenţă	(EQ) Reflexivă & Simetrică & Tranzitivă

Fig. 12. Echilibrul este o relaţie de echivalenţă între sisteme

Conceptul de echilibru stă la baza construcţiei multor instrumente de măsură, printre care şi al termometrului.

Se defineşte o stare a unui sistem la modul general prin intermediul unui şir de proprietăţi observabile ale acestuia. De reţinut este că numărul de parametrii necesari pentru a defini starea unui sistem depinde de sistem şi nu este la modul general cunoscut.

Definirea unei proprietăţi ca şi parametru de stare este direct legată de capacitatea noastră de observare a acestor parametrii asupra sistemelor aflate în echilibru. Categoria parametrilor de stare se poate desfăşura aşa cum se poate observa în Fig. 13.

+ Parametrii de stare			
- Structură	- Energie	- Cantitate	- ? ...
Densitate (ρ)	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)	...	
Compoziţie chimică (F)	Energie liberă Helmholtz (H)		
Fugacitate (f)	Exergie (B)		
...	...		

Fig. 13. Parametrii de stare

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

Caracteristica parametrilor (sau funcţiilor) 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 aceeaşi stare, caracterizată de aceleaşi

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

Existenţa punctelor triple ale substanţelor (în care coexistă 3 faze, de exemplu la apă la T=273.16K şi p=611.73Pa) ne asigură de existenţa a cel puţin două grade de libertate (în acest caz presiunea şi temperatura). De reţinut 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 existenţa situaţiilor în care sistemele evoluează după cel puţin două grade de libertate.

Să presupunem că monitorizăm un sistem cu exact două grade de libertate care sunt şi parametrii (sau funcţii) de stare. Fie acestea x şi y (v. Fig. 14). O consecinţă a faptului că sistemul are două grade de libertate este că toţi ceilalţi parametrii de stare sunt funcţii de x şi y.

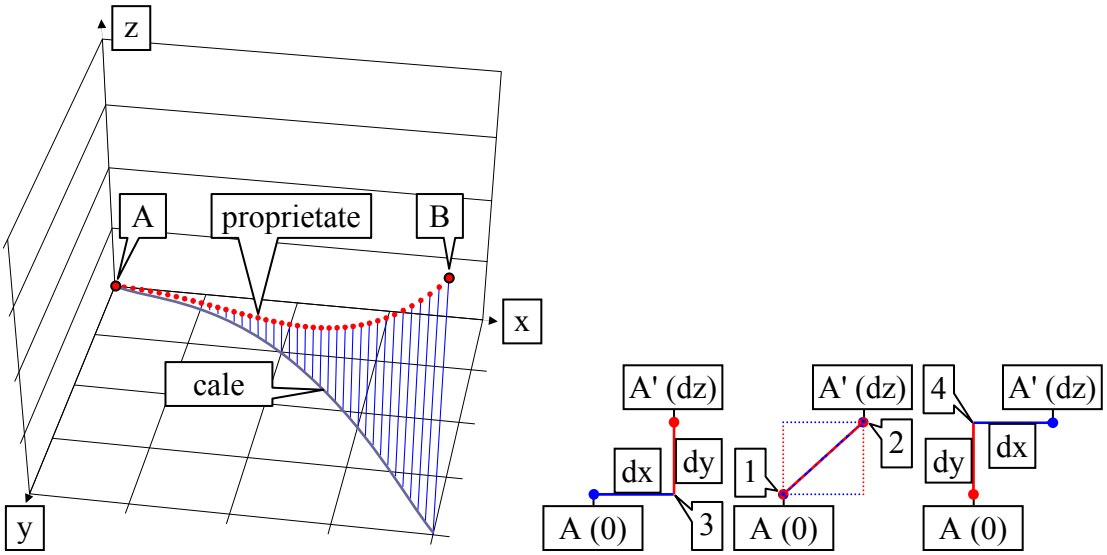


Fig. 14. Evoluţia unui sistem în cursul unui proces cu două grade de libertate

Să presupunem că pe parcursul evoluţiei sistemului se monitorizează variaţia unei proprietăţi. În acest caz pentru orice punct din plan (x, y) variaţia proprietăţii dz poate fi exprimată aditiv în funcţie de variaţiile dx şi dy: dz = f·dx + g·dy (dacă ar exista, termenul h·dx·dy se poate neglija fiind mult mai mic decât f·dx sau g·dy pentru f, g şi h cu valori finite sau "măsurabile").

Atâta timp cât sistemul are exact două grade de libertate şi acestea sunt x şi y, şi funcţiile f şi g depind (doar) de x şi y: f = f(x, y), g = g(x, y). Variaţia proprietăţii z este dată deci de relaţia:

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

Să presupunem acum că cele două creşteri dx şi dy nu se produc simultan, ci succesiv (v. Fig. 14). În acest caz, variaţia dz este suma variaţiilor succesive. Pentru cazul când creşterea după x este prima $dz_{132} = dz_{13} + dz_{32}$ iar pentru cazul când creşterea 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 creşterile infinitezimale ale lui f şi 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]]:

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

care arată că (este evident că rezultatul integralei duble este 0, $\iint(0)dxdy=0$) 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 şi existența funcției $z = z(x,y)$. Dacă funcția $z = z(x,y)$ există, şi este şi 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: $\partial z(x,y)/\partial x = f(x,y)$ şi $\partial z(x,y)/\partial y = g(x,y)$. 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 şi variabile şi numărul variabilelor este egal cu numărul gradelor de libertate ale sistemului.

Sistemele de particule şi 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 ε_1, ..., N_M în starea energetică ε_M). Ordonarea stărilor energetice ($\varepsilon_1 < ... < \varepsilon_M$) 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 şansă. În al doilea rând este evident că cel puțin $n \geq M$. În al treilea rând un experiment izolat afectat de şansă 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 aşteptată 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 ε_1 şi alte două (B şi C) aflându-se în starea energetică ε_2 (v. Fig. 15). Dacă alegem a observa 0 molecule, atunci cu siguranță că de fiecare dată am capturat 0 stări energetice, şi media numărului de stări capturate este tot 0. Similar, dacă observăm câte o moleculă, capturăm câte o singură stare energetică de fiecare dată şi media numărului de stări capturate este tot 1. Dacă alegem să observăm 2 molecule, şansele de a observa {A, B}, {A, C} şi {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 ≈ 1.66. Doar când alegem să observăm 3 molecule, reuşim să capturăm cu certitudine întreaga diversitate de stări energetice. Rezultatul acesta însă este un rezultat mai general, şi provine dintr-un experiment de tip Monte-Carlo [15] sub numele de metoda rarefacției [16].

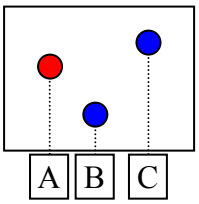


Fig. 15. Sistem cu 3 particule şi 2 stări energetice distincte

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

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

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

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

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

Distribuția multinomială după energii şi maximizarea şansei de observare

Se presupune că moleculele ocupă un volum definit din spațiu (V = constant) şi au diferite şanse să dobândească o anumită energie ε_k şi conform principiului de rarefacție ilustrat anterior probabilitatea să se observe un aranjament (N_1, ..., 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, ..., N_k), ceea ce în mod necesar este rezultatul unei şanse maxime de observare. Se impune astfel aplicarea maximizării ratei şansei de observare (metodă stabilită de Fisher [17]):

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

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

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

Nu este deloc uşor să se rezolve această problemă. În primul rând, maximul şansei de observare pe care sistemul îl atinge sub constrângeri nu este deloc acelaşi cu cel în absența constrângerilor (cum ar fi un sistem deschis care permite transferul de particule şi 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 şansei, 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 ($N - \Sigma_{1\le j\le K} N_j = 0$) şi ($E - \Sigma_{1\le j\le K} N_j\varepsilon_j = 0$) se găsesc printre punctele de extrem ale funcției (în care α şi β sunt constante de determinat şi care reduc din numărul de variabile):

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

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

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

şi se îndeplineşte simultan pentru fiecare i. Se obține astfel relația între numărul de molecule N_i, probabilitatea de apariție a acestora p_i şi energia acestora ε_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, α şi β sunt aceleaşi 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]:

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

unde $\gamma = -\Psi(1)$ este constanta lui Euler [20]. Pentru numere mari ($N_i >> 1$) este deci posibilă o aproximare care să permită exprimarea unei relații simple între energie şi 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:

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

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:

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

Înlocuind în expresia distribuției de probabilitate:

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

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

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

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

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

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

Entropia din numărul de stări energetice

Pentru o distribuție după energii echiprobabilă pe lângă V = constant şi p_i = f (f = constant) şi:

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

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

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

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

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

Modelul gazului ideal

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

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

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

÷ Toate ciocnirile sunt elastice;

÷ Toate mişcările 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 şi cu mediul înconjurător;

÷ Sunt suficient de multe molecule;

÷ Moleculele sunt sfere dure de dimensiune foarte mică;

÷ Moleculele se mişcă constant în direcții întâmplătoare;

÷ Moleculele au drept caracteristică o distribuție după viteze.

Constrângerile modelului gazului ideal sunt:

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

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

÷ Dimensiunea foarte mică constrânge aplicabilitatea modelului la molecule mici şi 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 mişcării constante şi 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, şi anume moleculele gazului sunt imposibil de distins una de cealaltă (şi 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 (şi rezultă de aici distribuția analitică după viteze Bose-Einstein). O extensie a modelului gazului ideal fost formulată ulterior relativ independent de Fermi [27] şi Dirac [28] şi este aplicabilă la electronii din banda de conducție (liberi) ai stării metalice (şi 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 (ε_X, ε_Y, ε_Z) ale energiei (care este doar de translație): $\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$;

÷ La acelaşi 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 aceeaşi dacă se permută axele), deci expresia distribuției după viteze pe fiecare axă este aceeaşi ($f_X(v_x) = f_Y(v_y) = f_Z(v_z)$ 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 şi v_z este dată de produsul probabilităților pentru fiecare componentă a vitezei în parte; fie aceasta dP;

Localizarea moleculei în spațiul vitezelor este aşadar 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 şansa 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:

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

În ecuația de mai sus integrala pe întreg domeniul vitezelor ($-\infty$, ∞) reprezintă o constantă (notată acum cu 1/c) iar $\beta m/2$ altă constantă (notată acum cu b). Întrucât se cunoaşte 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:

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

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

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

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

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

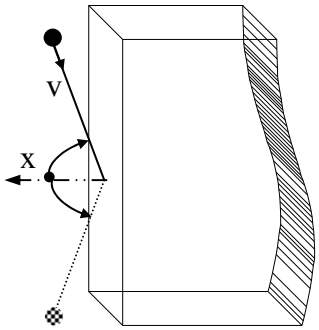


Fig. 16. Ciocnirea unei particule cu un perete situat perpendicular pe direcția unei axe

Pentru o particulă (de masă m) cu viteza instantanee v ciocnirea perfect elastică de un perete are ca efect schimbarea sensului componentei 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 δt. În acest timp, vor ciocni peretele toate particulele care ajung la acesta în intervalul de timp δt. Considerând suprafața peretelui S, volumul δV ce delimitează particulele care vor lovi peretele în intervalul de timp δt este $\delta V = S\cdot v_x\cdot\delta t$. Dacă în întreg volumul V se află N particule, atunci în volumul δV sunt δN_x şi:

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

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 δt 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 (δt), şi 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 macroscopic, pentru presiune este totdeauna valoarea sa medie (nici n-am avea cum să observăm presiunea exercitată de fiecare particulă). Mai mult, în acelaşi 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) şi nivelul macro (presiuni) şi permite identificarea constantei din expresia distribuției după viteze a particulelor şi funcția de distribuție a componentelor carteziene a vitezelor (idem $f(v_y)$ şi $f(v_z)$):

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

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 înseşi. 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 şi v_z şi folosind schimbarea de coordonate din carteziene în sferice:

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

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

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

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:

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

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 şi volum. Când constanta c se anulează, atunci funcția de probabilitate are aceeaşi valoare (0) peste tot iar când constanta c devine infinită funcția de distribuție PDF(v) degenerează într-o distribuție discretă:

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

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

÷ Când masa acestora (m) creşte păstrându-se numărul de particule (N), presiunea (p) şi 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 şi volumele foarte mici, acest tip de reacții duc la fuziuni (v. reacțiile de fuziune din Soare).

÷ Când numărul de particule creşte păstrându-se masa acestora (m), presiunea (p) şi 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 creştere de presiune (care în acest caz este din nou imensă) sau volum.

÷ Când scade presiunea (p) echilibrul mecanic (şi cel termic astfel încât volumul (V), masa (m)

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

÷ Când scade volumul (V) din nou echilibrul mecanic este rupt (şi cel termic astfel încât presiunea (p), masa (m) şi numărul de particule (N) să rămână constante) şi este exemplul tipic al trecerii la starea solidă, în care moleculele sunt fixate rigid una față de cealaltă.

÷ Când scad simultan presiunea (p) şi volumul (V), păstrându-se echilibrul mecanic şi masa (m) şi numărul de particule (N), atunci are loc un transfer de energie între sistem şi mediu (mediul preluând energia sistemului) şi 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 şi energia internă a sistemelor, şi 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 şi 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:

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

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 ($M(v^2)=3M(v_x^2)$) şi se poate spune că astfel am demonstrat-o.

Cu totul alta este viteza medie:

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

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	$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2x^2}dx$	$\int_{-\infty}^{\infty} xe^{-a^2x^2}dx$	$\int_{-\infty}^{\infty} x^2e^{-a^2x^2}dx$	$\int_{0}^{\infty} x^3e^{-a^2x^2}dx$	$\int_{0}^{\infty} x^4e^{-a^2x^2}dx$
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 ($\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ... + \varepsilon_J$) şi 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 $s_1, s_2, ..., s_J$ este dată de:

$$dP = f(s_1)f(s_2)...f(s_J)d_{s1}ds_2...d_{sJ}$$

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

$$M(s) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}...\int_{-\infty}^{\infty}\sqrt{\sum_{j=1}^{J} s_j^2} \cdot \prod_{j=1}^{J} f(s_j)ds_1ds_2...ds_J \; ; \; M(s^2) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}...\int_{-\infty}^{\infty}\left(\sum_{j=1}^{J} s_j^2\right) \cdot \prod_{j=1}^{J} f(s_j)ds_1ds_2...ds_J$$

Se poate verifica folosind metoda substituției şi a inducției că:

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

ceea ce arată echipartiția energiei pe fiecare din componentele sale.

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

$$dP = f(s_1)f(s_2)...f(s_J)d_{s1}ds_2...d_{sJ} = g(q_0)g_1(q_1)\ldots g_{J-1}(q_{J-1})dq_0dq_1\ldots dq_{J-1}$$

unde $q_0 = s$ iar $q_1, q_2, \ldots, q_{J-1}$ 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 aceeaşi modalitate cum se procedează în spațiul bidimensional şi 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 aceeaşi componentă a vitezei egală cu s_j şi astfel:

$$M(s^k) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}...\int_{-\infty}^{\infty}\left(\sum_{j=1}^{J} s_j^2\right)^{\frac{k}{2}} \cdot \left(\prod_{j=1}^{J} f(s_j)\right)ds_1ds_2...ds_J = 2^J \cdot \int_{0}^{\infty}\int_{0}^{\infty}...\int_{0}^{\infty}\left(\sum_{j=1}^{J} s_j^2\right)^{\frac{k}{2}} \cdot \left(\prod_{j=1}^{J} f(s_j)\right)ds_1ds_2...ds_J$$

$$\frac{M(s^k)}{2^J} = \int_{0}^{\infty}\int_{0}^{\infty}...\int_{0}^{\infty}\left(\sum_{j=1}^{J} s_j^2\right)^{\frac{k}{2}} \cdot \left(\prod_{j=1}^{J} a \cdot e^{-\pi a^2 s_j^2}\right)ds_1ds_2...ds_J = \int_{0}^{\infty}\int_{0}^{\infty}...\int_{0}^{\infty}\left(\sum_{j=1}^{J} s_j^2\right)^{\frac{k}{2}} \cdot \left(a^J \cdot e^{-\pi a^2 \sum_{j=1}^{J} s_j^2}\right)ds_1ds_2...ds_J$$

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

J	Schimbarea 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	$s_1 = q_0 \cdot \cos(q_1)$ … $s_{J-1} = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \ldots \cdot \sin(q_{J-2}) \cdot \cos(q_{J-1})$ $s_J = q_0 \cdot \sin(q_1) \cdot \ldots \cdot \sin(q_{J-2}) \cdot \sin(q_{J-1})$	$\frac{ds_1 \ldots ds_J}{dq_0 \ldots dq_{J-1}} = q_0^{\ J-1} \cdot \prod_{k=1}^{J-2} \sin^{J-k-1}(q_k)$

Tab.6. Algoritmul de schimbare a coordonatelor carteziene în polare şi 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 şi densitatea de probabilitate a vitezei virtuale devin:

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

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

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

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:

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

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

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

Tab. 8. Momentele vitezei virtuale

Legea gazului ideal şi relația între temperatură şi viteza moleculelor

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

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

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

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

$$pV = NRT/N_A = Nk_BT$$

Se poate face o identificare simplă între termeni, ţinând 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:

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

Relațiile de mai sus arată, aşa 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) şi cele obținute din presiuni şi volume (numite viteze cinetice).

Gaze ideale cu molecule din mai mulți atomi

Atât la modelul gazului ideal monoatomic cât şi 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:

$$E_x = E_y = E_z = ... = E_J = E/J = pV/2$$

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 (şi deci = pV/2) cât şi pentru cel diatomic. Însă în cazul gazului diatomic, E_x, E_y şi E_z nu sunt singurele componente ale energiei sale. Şi pentru acestea însă, oricâte ar fi ele, echilibrul termic face ca ele să aibă aceeaşi energie (pV/2). În Fig. 17 este ilustrat cazul unor molecule poliatomice de gaz.

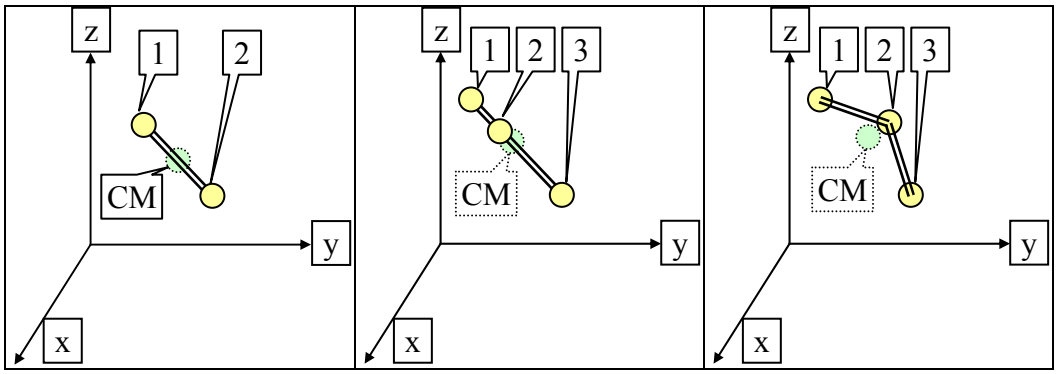


Fig. 17. Trei molecule poliatomice şi centrul de masă

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 uşor de presupus că molecula se comportă ca şi cum atomii nu ar fi legați deloc. Există însă şi 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 şi numărul componentelor energiei scade. Un alt moment este când toate moleculele se stabilizează. Urmează momentul când legăturile se rigidizează şi mai sunt permise doar rotațiile în jurul centrului de masă. Însă numărul componentelor energiei variază cu temperatura cât şi cu starea de agregare, aşa 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	→∞	1.48	C-grafit	298	solid	→∞	2.06
He	3	lichid	1-	1.82	H_2S	298	gaz	3	2.1
He	5	gaz	1	2.06	CO_2	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_2	15	lichid	2-	1.17	Cl_2	298	gaz	2	3.06
H_2	170	gaz	2	2.96	Br_2	298	gaz	2	3.39
H_2	400	gaz	2	2.53	C_8H_{18}	298	lichid	26-	2.1
H	3000	gaz	1	3.5	CH_3OH	298	lichid	6-	2.76
H_2O	373	gaz	3	2.24	CH_3CH_2OH	298	lichid	9-	3
H_2O	298-373	lichid	3-	6.04	NH_4OH	298	lichid	7-	6.42
H_2O	273	solid	→∞	2.96	Hg	298	lichid	1-	6.72
H_2O	263	solid	→∞	2.88	Li	454	lichid	1-	7.3
H_2O	173	solid	→∞	2	$C_{25}H_{52}$	298	solid	→∞	2.82
Aer	273-298	gaz	2.1	2.5	SiO_2-cuarț	298	solid	→∞	3.38
N_2	70	lichid	2-	3.428	Be	298	solid	→∞	3.94
N_2	250	gaz	2	2.5	Cr	298	solid	→∞	5.62
N_2	1500	gaz	2	3.175	Al	298	solid	→∞	5.82
O_2	lichid	gaz	2	4.2	Cu	298	solid	→∞	5.88
O_2	200	gaz	2	2.5	As	298	solid	→∞	5.92
O_2	380	gaz	2	3.61	W	298	solid	→∞	5.96
Ar	85	lichid	1-	5.56	Li	298	solid	→∞	5.96
Ar	90	gaz	1	3.15	Mg	298	solid	→∞	5.98
Ar	380	gaz	1	3	Ag	298	solid	→∞	5.98
CH_4	100	lichid	5-	1.61	Fe	298	solid	→∞	6.04
CH_4	162	gaz	5	1.21	Sb	298	solid	→∞	6.06
CH_4	600	gaz	5	2.06	Zn	298	solid	→∞	6.06
C_2H_6	95	lichid	8-	1.42	Au	298	solid	→∞	6.1
C_2H_6	175	lichid	8-	1.28	Bi	298	solid	→∞	6.18
C_2H_6	200	gaz	8	1.04	Cd	298	solid	→∞	6.26
C_2H_6	600	gaz	8	2.43	Ti	298	solid	→∞	6.26
C_3H_8	90	lichid	11-	1.29	Pb	298	solid	→∞	6.36
C_3H_8	225	lichid	11-	1.39	Sn	298	solid	→∞	6.52
C_3H_8	250	gaz	11	1.25	U	298	solid	→∞	6.66
C_3H_8	600	gaz	11	2.63	Na	298	solid	→∞	6.78
dfea: număr componente energie per atom									

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

Aparent numărul componentelor energiei per atom converge către 3 cu creşterea temperaturii însă şi 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 şi compoziție (v. Fig. 18).

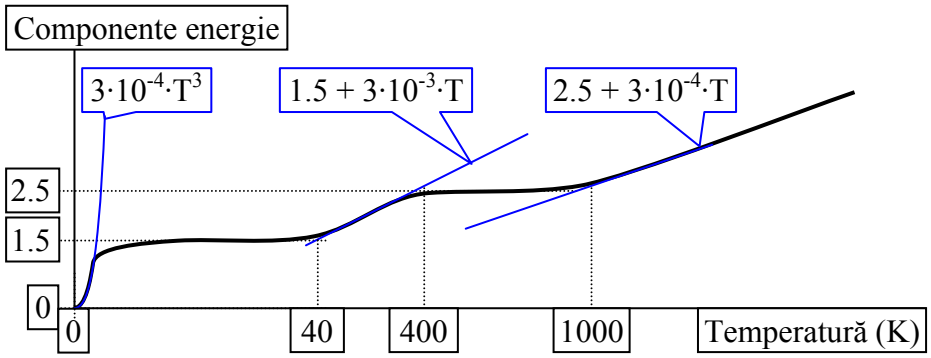


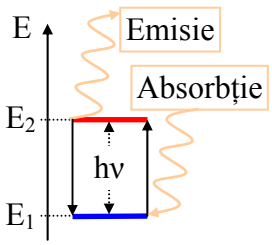
Fig. 18. Evoluția numărului componentelor energiei (interne) pentru hidrogen

Analiză spectrală

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

Nivelele de energie sunt caracteristice temperaturii si speciei chimice analizate şi 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 şi 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 (şi analiza numeşte spectroscopie de absorbție) sau emisia de energie în mediu (şi analiza se numeşte spectroscopie de emisie).



$h\nu = |\Delta E| = |E_2 - E_1|$

$\lambda \cdot \nu = c = 3 \cdot 10^8\ ms^{-1}$

λ lungimea de undă

ν frecvența radiației

Fig. 19. Emisia şi 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 şi modalitatea în care aceasta este stocată la nivel molecular (v. Tab. 10).

Mişcare	Radiaţie emisă sau absorbită		Lungime de undă (m)	Energie (eV)
R	Radio		$10^{0} \le \lambda \le 10^{8}$	$1.24\cdot10^{-14} \le \varepsilon \le 1.24\cdot10^{-6}$
R	Microunde		$10^{-3} \le \lambda \le 10^{0}$	$1.24\cdot10^{-6} \le \varepsilon \le 1.24\cdot10^{-3}$
R, V	Infraroşu îndepărtat		$5\cdot10^{-5} \le \lambda \le 10^{-3}$	$1.24\cdot10^{-3} \le \varepsilon \le 2.48\cdot10^{-2}$
V	Infraroşu mijlociu		$3\cdot10^{-6} \le \lambda \le 5\cdot10^{-5}$	$2.48\cdot10^{-2} \le \varepsilon \le 4.13\cdot10^{-1}$
V, E	Infraroşu apropiat		$7.8\cdot10^{-7} \le \lambda \le 3\cdot10^{-6}$	$4.13\cdot10^{-1} \le \varepsilon \le 1.59\cdot10^{0}$
E	Vizibil		$3.8\cdot10^{-7} \le \lambda$	$\varepsilon \le 3.26\cdot10^{0}$
E		Roşu	$\lambda = 6.95\cdot10^{-7}$	$\varepsilon = 1.78$
E				
E		Galben	$\lambda = 5.71\cdot10^{-7}$	$\varepsilon = 2.17$
E				
E		Albastru	$\lambda = 4.78\cdot10^{-7}$	$\varepsilon = 2.59$
E				
E		Mov	$\lambda = 4.16\cdot10^{-7}$	$\varepsilon = 2.98$
E			$\lambda \le 7.8\cdot10^{-7}$	$1.59\cdot10^{0} \le \varepsilon$
E	Ultraviolet apropiat		$3\cdot10^{-7} \le \lambda \le 3.8\cdot10^{-7}$	$3.26\cdot10^{0} \le \varepsilon \le 4.13\cdot10^{0}$
E	Ultraviolet mijlociu		$2\cdot10^{-7} \le 3\cdot10^{-7}$	$4.13\cdot10^{0} \le \varepsilon \le 6.20\cdot10^{0}$
E	Ultraviolet de vid	Îndepărtat	$1.2\cdot10^{-7} \le \lambda \le 2\cdot10^{-7}$	$6.20\cdot10^{0} \le \varepsilon \le 1.03\cdot10^{1}$
E, M		Extrem	$1\cdot10^{-8} \le \lambda \le 1.2\cdot10^{-7}$	$1.03\cdot10^{1} \le \varepsilon \le 1.24\cdot10^{2}$
M, N	Raze X		$1\cdot10^{-11} \le \lambda \le 1\cdot10^{-8}$	$1.24\cdot10^{2} \le \varepsilon \le 1.24\cdot10^{5}$
N	Raze γ		$1\cdot10^{-13} \le \lambda \le 1\cdot10^{-11}$	$1.24\cdot10^{5} \le \varepsilon \le 1.24\cdot10^{7}$
N	Raze cosmice		$\lambda \le 1\cdot10^{-13}$	$1.24\cdot10^{7} \le \varepsilon$
Mişcare: Energie stocată în ...; R: rotaţie moleculară; V: vibraţie moleculară; E: tranziţii electronice; M: tranziţii în miezul electronic; N: excitare nucleară				

Tab. 10. Energii caracteristice mişcărilor la nivel molecular

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

Distribuţia după stări energetice Jüttner

Modelul lui Maxwell de distribuţie 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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):

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

În ipoteza de independență, şi 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, ..., N_B particule este:

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

Punctele de extrem ale funcției W sunt aceleaşi cu punctele de extrem ale funcției U. Va fi observată acea valoare a funcției W (deci şi a funcției U) care are cea mai mare şansă de observare (în raport cu observabilele N_j) deci în raport cu observabilele N_j funcțiile W şi U se află în punctul lor de extrem. Există două condiții ($N = \Sigma_j N_j$ şi $E = \Sigma_j \varepsilon_j N_j$) care fac ca acest punct de extrem să fie unul cu legături. Aplicând metoda multiplicatorilor lui Lagrange punctele de extrem ale funcției U (şi 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:

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

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

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

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:

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

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

Ecuația obținută poate fi simplificată prin aranjarea termenilor:

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

Fie funcția:

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

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:

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

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

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

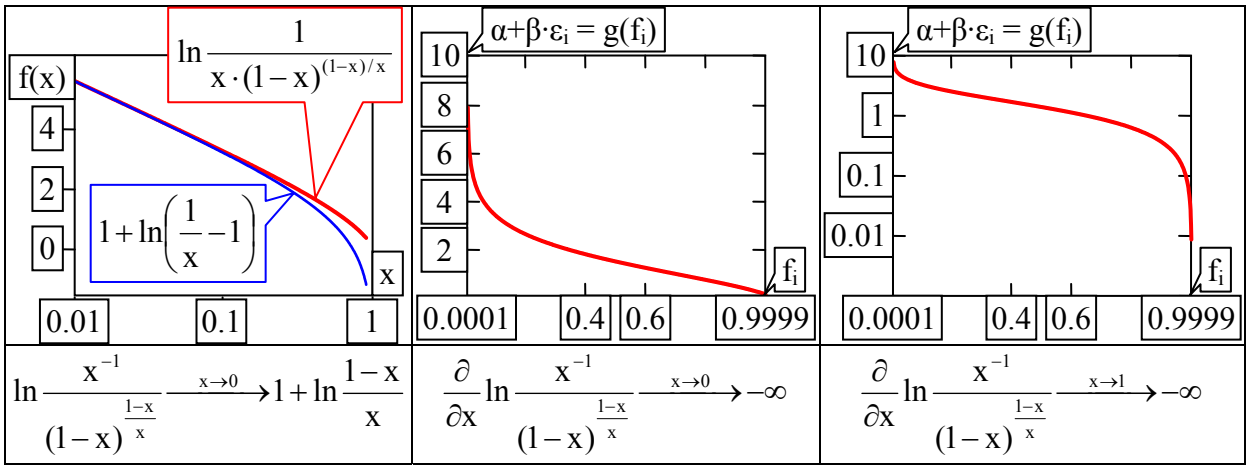
$$\ln\frac{1}{x\cdot(1-x)^{\frac{1-x}{x}}} = 1 + \ln\frac{1-x}{x} + O(x)$$

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).



$$\ln\frac{x^{-1}}{(1-x)^{\frac{1-x}{x}}} \xrightarrow{x\to 0} 1+\ln\frac{1-x}{x} \qquad \frac{\partial}{\partial x}\ln\frac{x^{-1}}{(1-x)^{\frac{1-x}{x}}} \xrightarrow{x\to 0} -\infty \qquad \frac{\partial}{\partial x}\ln\frac{x^{-1}}{(1-x)^{\frac{1-x}{x}}} \xrightarrow{x\to 1} -\infty$$

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 energetic. 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 şi temperatura (joasă). Analiza a fost propusă inițial de Satyendra Nath Bose pentru distribuția energiei radiației [36] şi adaptată de Albert Einstein pentru starea gazoasă [37, 38, 39]. Fie un sistem care evoluează la volum constant (V = 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 → n/b = f → b = n/f:

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

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 şi se poate astfel face un program care să genereze pentru 'n' şi 'b' date toate numerele reprezentate în baza 'n+1' (cu 'cifre' între 0 şi n) care sunt reprezentate în exact 'b' unităţi de memorie şi să se numere câte dintre acestea au suma cifrelor exact 'n'.

Considerând că există J (j = 1, 2, ..., J) stări energetice (ε_j, $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < ... < \varepsilon_J$), fiecare dintre acestea conţinând un număr propriu de boxe energetice (b_j) şi 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 şi n_k molecule este independentă una de cealaltă; fiind situate la energii diferite nu sunt posibile tranziţii) dat de relaţia:

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

Pentru relaţia de mai sus observabilele sunt n_j - numărul de particule ce ocupă fiecare stare energetică (ε_j) în raport cu care conform tendinţei naturale ilustrate în Fig. 45 la echilibru funcţia W îşi atinge un maxim la numărul de particule $N = \Sigma_j n_j$ dat şi energia ($E = \Sigma_j n_j \varepsilon_j$) date (în sistemul izolat). Funcţia $W = W(n_1, \ldots, n_J)$ îşi atinge maximul când îşi atinge maximul şi 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 condiţia de maxim cu constrângeri ($N = \Sigma_j n_j$ = constant; $E = \Sigma_j n_j \varepsilon_j$ = constant) asupra funcţiei lnW în condiţia de maxim fără constrângeri asupra funcţiei $\ln W1 = \ln W + \alpha(N - \Sigma_j n_j) + \beta(E - \Sigma_j n_j \varepsilon_j)$:

$$\ln W1 = \ln W1(n_1, ..., n_J) = \sum_{j=1}^{J} \ln\left(\frac{(n_j + n_j / f_j - 1)!}{n_j! \cdot (n_j / f_j - 1)!} \right) + \alpha\left(N - \sum_{j=1}^{J} n_j \right) + \beta\left(E - \sum_{j=1}^{J} n_j \cdot \varepsilon_j \right) = \max$$

anularea derivatelor în punctul de maxim stabileşte o serie de relaţii între numărul de stări caracteristice fiecărui nivel energetic şi popularea nivelelor cu molecule:

$$\frac{\partial \ln W1(n_1, ..., n_J)}{\partial n_k} = \frac{\partial}{\partial n_k} \ln\left(\frac{(n_k + n_k / f_k - 1)!}{n_k! \cdot (n_k / f_k - 1)!} \right) + \alpha(0 - 1) + \beta(0 - \varepsilon_k) \equiv 0$$

Pentru numere mari, $\log(n!) \approx n \cdot \log(n) - n$ este o bună aproximaţie şi $\partial(n \cdot \log(n) - n)/\partial n = \ln(n)$ simplifică relaţia:

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

$$\frac{\partial \ln W1(n_1,...,n_J)}{\partial n_k} = \frac{1+f_k}{f_k}\ln(n_k\frac{1+f_k}{f_k}-1) - \ln(n_k) - \frac{1}{f_k}\ln(n_k\frac{1}{f_k}-1) - \alpha - \beta\varepsilon_k \equiv 0$$

Pentru:

$$n_k\frac{1+f_k}{f_k} >> 1,\ n_k\frac{1}{f_k} >> 1$$

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 aşadar aproximată de funcția:

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

prin intermediul relației:

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

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

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

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^2; (b) patine, cu arie totală de 2 cm^2.

Rezolvare: forța exercitată de Newton este $F = 65kg\cdot 9.81ms^{-1} = 6.4\cdot 10^2 N$ şi e aceeaşi în ambele cazuri; presiunea este F/A, unde A aria, deci $p_{(a)} = 6.4\cdot 10^2/2.5\cdot 10^{-2}m^2 = 2.6\cdot 10^4 Pa$; $p_{(b)} = 3.2\cdot 10^6 Pa$. O presiune de 26 kPa corespunde la 0.26 atm şi 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 $10^{-2}mm^2$. R: [$9.8\cdot 10^2 MPa = 9.7\cdot 10^3 atm$].

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

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

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

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 şi densitatea apei ($\rho_{H2O} \approx 1000$ kg/m^3), accelerația gravitațională ($g \approx 9.81$ms^{-2}) şi adâncimea, rezultă o presiune hidrostatică $p_1 = 98100000$ N/m^2 ≈ 968.17 atm. La aceasta se adaugă presiunea hidrostatică exercitată de coloana de aer atmosferic $p_2 \approx 1$ atm deci presiunea exercitată pe suprafața submarinului este $p_1 + p_2 = 969.17$ atm.

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

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

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

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

Ex.8. Câte grade desparte fierberea apei de înghețul acesteia pe scara Newton? Este o creştere de 1°N mai mare decât o creştere de 1°C?

Rezolvare: Se porneşte 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°C şi 100°C) pentru a se obține valorile în grade Newton (0°N şi respectiv 33°N) iar diferența ce desparte fierberea de îngheț pe scala Newton este de 33°N. În aceeaşi formulă se introduce acum $t_N = 1$°N care reprezintă în acelaşi timp diferența de la 0°N la 1°N iar rezultatul în grade Celsius este $t_C = 3.03$°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 $t_C = 100$ °C o valoare a temperaturii Rømer $t_{Ro} = (300 + 2100)/40 = 60$°C. Pentru a doua parte a întrebării este suficient să ne raportăm la scala Celsius, şi anume scalele care au coeficientul ce înmulțeşte 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 şi Réaumur), cele care au coeficientul ce înmulțeşte 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 înmulțeşte 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 şi 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 şi orizontală ale vitezei unei particule care loveşte suprafața orizontală periodic loviturile fiind la o distanță d una de cealaltă, particula fiind sub acțiunea câmpului gravitațional?

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

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 defineşte un drum: $W=\int dw = -\int p\cdot dV = -\int(RT/V)\cdot dV$. Fie acest drum dat de $p\cdot V^{\gamma} = \alpha$ = 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 γ. Astfel, dacă $\gamma = 0$ atunci $W(\gamma=0) = -p\cdot(V_2-V_1) = -R\cdot(T_2 - T_1)$. Dacă $\gamma = 1$ atunci $W(\gamma=1) = -\alpha\cdot\ln(V_2/V_1) = -RT\cdot\ln(V_2/V_1) = -p_1V_1\cdot\ln(V_2/V_1) = -p_2V_2\cdot\ln(V_2/V_1)$. Dacă $\gamma \neq 0, 1$ atunci $W(\gamma\neq0,1) = -\alpha\cdot\int V^{-\gamma}\cdot dV = -(V_2^{-\gamma+1}-V_1^{-\gamma+1})\alpha/(\gamma-1) = -(\alpha V_2^{-\gamma+1}-\alpha V_1^{-\gamma+1})/(\gamma-1) = -(p_2V_2-p_1V_1)/(\gamma-1) = -R(T_2-T_1)/(\gamma-1)$. În oricare din aceste cazuri se poate verifica că dacă $1\neq2$ (adică $p_1 \neq p_2$, şi/sau $V_1 \neq V_2$ şi/sau $T_1 \neq T_2$) valoarea W este nenulă ($\neq0$) 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 şi deci este o funcție de stare. Se poate însă verifica: $R\cdot dT = p\cdot dV + V\cdot dp$ şi $\partial p/\partial p = 1 = \partial V/\partial V$ sau cu ajutorul derivatelor de ordinul 2 ale temperaturii: $\partial^2T/\partial p\partial V = \partial^2(pV/R)/\partial p\partial V = \partial(V/R)/\partial V = 1/R$ şi $\partial^2T/\partial V\partial p = \partial^2(pV/R)/\partial V\partial p = \partial(p/R)/\partial p = 1/R$ cele două fiind întotdeauna egale.

Ex. 14. Care este viteza medie a moleculelor de CO_2 la 25°C când energia are 3 componente de

translație şi 2 de rotație?

Rezolvare: Înlocuind pentru J = 3 (viteze reale) şi 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 $R = 8.314\ JK^{-1}mol^{-1}$. $M(CO_2) = 12+2\cdot16 = 44\ g\cdot mol^{-1} = 44\cdot10^{-3}$ kg/mol. T = (273 + 25) K = 298K se obține $RT/M = 5.631\cdot10^4\ m^2s^{-2}$. Înlocuind:

$\sqrt{M(v^2)} = \sqrt{(3\cdot5.631\cdot10^4)}\ ms^{-1} = 411\ ms^{-1} = 1480$ km/h.

$M(v) = \sqrt{(2.546\cdot5.631\cdot10^4)}\ ms^{-1} = 379\ ms^{-1} = 1363$ km/h.

$\sqrt{M(s^2)} = \sqrt{(5\cdot5.631\cdot10^4)}\ ms^{-1} = 531\ ms^{-1} = 1910$ km/h.

$M(s) = \sqrt{(4.527\cdot5.631\cdot10^4)}\ ms^{-1} = 505\ ms^{-1} = 1818$ km/h.

Ex.15. Care este viteza medie a moleculelor de N_2 la 25°C când energia are trei componente de translație şi două de rotație?

Rezolvare: în mod identic cu Ex.14, exceptând că acum $M(N_2) = 28\ g\cdot mol^{-1}$, şi $RT/M = 8.848\cdot10^4\ m^2s^{-2}$.

$\sqrt{M(v^2)} = \sqrt{(3\cdot8.848\cdot10^4)}\ ms^{-1} = 515\ ms^{-1} = 1855$ km/h.

$M(v) = \sqrt{(2.546\cdot8.848\cdot10^4)}\ ms^{-1} = 475\ ms^{-1} = 1709$ km/h.

$\sqrt{M(s^2)} = \sqrt{(5\cdot8.848\cdot10^4)}\ ms^{-1} = 665\ ms^{-1} = 2395$ km/h.

$M(s) = \sqrt{(4.527\cdot8.848\cdot10^4)}\ ms^{-1} = 633\ ms^{-1} = 2278$ km/h.

Ex.16. Care este viteza medie a moleculelor de H_2O la 225°C când energia are trei componente de translație şi trei de rotație?

Rezolvare: în mod identic cu Ex.14, exceptând că acum $M(H_2O) = 18\ g\cdot mol^{-1}$, $\Gamma(6.5)/\Gamma(3) = 15\sqrt{(2\pi)}/16$ şi $RT/M = 23\cdot10^4\ m^2s^{-2}$.

$\sqrt{M(v^2)} = \sqrt{(3\cdot23\cdot10^4)}\ ms^{-1} = 831\ ms^{-1} = 2991$ km/h.

$M(v) = \sqrt{(2.546\cdot23\cdot10^4)}\ ms^{-1} = 765\ ms^{-1} = 2755$ km/h.

$\sqrt{M(s^2)} = \sqrt{(6\cdot23\cdot10^4)}\ ms^{-1} = 1175\ ms^{-1} = 4229$ km/h.

$M(s) = \sqrt{(5.522\cdot23\cdot10^4)}\ ms^{-1} = 1127\ ms^{-1} = 4057$ km/h.

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

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

$$\frac{1}{\sqrt{M(N_2)}} - \frac{1}{\sqrt{M(O_2)}} = \left(\frac{1}{\sqrt{28\cdot10^{-3}}} - \frac{1}{\sqrt{32\cdot10^{-3}}}\right) kg^{-1/2}mol^{1/2} = 0.386\ kg^{-1/2}mol^{1/2}$$

$$\sqrt{M(v_{N_2}{}^2)} - \sqrt{M(v_{O_2}{}^2)} = \sqrt{RT}\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{M(N_2)}} - \frac{1}{\sqrt{M(O_2)}}\right)\cdot\sqrt{3} = 49.103\cdot0.386\cdot\sqrt{3}\ ms^{-1},$$

$$M(v_{N_2}) - M(v_{O_2}) = \sqrt{RT}\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{M(N_2)}} - \frac{1}{\sqrt{M(O_2)}}\right)\cdot\sqrt{\frac{8}{\pi}} = 49.103\cdot0.386\cdot\sqrt{\frac{8}{\pi}}\ ms^{-1}$$

$$\sqrt{M(s_{N_2}{}^2)}-\sqrt{M(s_{O_2}{}^2)}=\sqrt{RT}\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{M(N_2)}}-\frac{1}{\sqrt{M(O_2)}}\right)\cdot\sqrt{5}=49.103\cdot 0.386\cdot\sqrt{5}\ ms^{-1}$$

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

Efectuând calculele:

$$\sqrt{M(v_{N_2}{}^2)}-\sqrt{M(v_{O_2}{}^2)}=49.103\cdot 0.386\cdot\sqrt{3}\ ms^{-1}=32.8\ ms^{-1}=118\ km/h\ ,$$

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

$$\sqrt{M(s_{N_2}{}^2)}-\sqrt{M(s_{O_2}{}^2)}=49.103\cdot 0.386\cdot\sqrt{5}\ ms^{-1}=42.4\ ms^{-1}=153\ km/h$$

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

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 mişcă mai repede decât cele de oxigen şi nicidecum invers).

Ex.18. Să se arate că într-un sistem, 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 porneşte 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, atât p, V cât şi N (numărul total de molecule) pot varia. Astfel, prin calcul direct, rezultă:

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

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

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

ceea ce arată că temperatura este o diferențială exactă deci defineşte 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:

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

Se scrie acum condiția impusă (dE = dw) şi se ține seama că dw=-pdV (prin definiție). Urmează că: $(^3/_2)\cdot d(p\cdot V) = -p\cdot dV \rightarrow (^3/_2)\cdot(p\cdot dV+V\cdot dp) + p\cdot dV = 0 \rightarrow (^5/_2)\cdot p\cdot dV+(^3/_2)\cdot V\cdot dp = 0 \rightarrow (^5/_3)\cdot p\cdot dV+V\cdot dp = 0$. Cum p, $V \neq 0 \rightarrow (^5/_3)\cdot(dV/V)+(dp/p) = 0 \rightarrow (^5/_3)\cdot\ln(V) + \ln(p) = C \rightarrow pV^{5/3} = e^C$. S-a obținut astfel ecuația de transformare adiabatică pV^γ = ct. Cu $\gamma = 5/3$ (gazul ideal).

Ex.20. Să se obțină expresia energiei pentru moleculele unui gaz aflat la o anumită temperatură ştiind că analiza chimică a arătat că gazul conține molecule de oxigen şi analiza spectrală a arătat că emisii se produc doar în domeniul radio şi 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 şi alte componente (v. Tab. 9). Conform cu Tab. 10, emisiile doar în domeniul radio şi microunde arată că moleculele posedă pe lângă mişcarea de translație suplimentar doar mişcare 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 aceeaşi distanță față de centrul de masă) doar coordonatele unghiulare (φ şi θ) reprezintă grade de libertate ale mişcării de rotație. În consecință în expresia energiei pentru moleculele de oxigen intră 5 componente: 3 componente pentru mişcarea de translație şi 2 pentru mişcarea de rotație şi $E = (^5/_2)\cdot nRT$.

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 şi H_2O la care se cunoaşte 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. Aşadar $c_{med} = (c_1\cdot f_1+c_2\cdot f_2+c_3\cdot f_3+c_4\cdot f_4)/(f_1+f_2+f_3+f_4) = (5f_1+5f_2+5f_3+6f_4)/(f_1+f_2+f_3+f_4)$.

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

Rezolvare: Se calculează mai întâi cantitatea $a^2 = (^1/_2)\cdot m\cdot N/(p\cdot V)$ în ipoteza gazului ideal:

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

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

La temperaturi joase şi mase mari (v. Rn la 30K în Fig. 21) pătratele componentelor vitezei sunt mici şi intervalul de variație al acestora este îngust. În fapt acesta este şi 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 şi lichidă până la aproximativ 210K. La temperaturi mari şi mase mici (v. He la 3000K în Fig. 21) pătratele componentelor vitezei sunt mari şi au un interval de variație mare. Astfel, forma distribuției după energii este purtătoarea informației cu privire la starea de agregare.

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

Rn, 30K $a = 2\cdot10^{-2}$ Rn, 300K $a = 7\cdot10^{-3}$ He, 30K $a = 3\cdot10^{-3}$ Rn, 3000K $a = 2\cdot10^{-3}$ He, 300K $a = 9\cdot10^{-4}$ He, 3000K $a = 3\cdot10^{-4}$

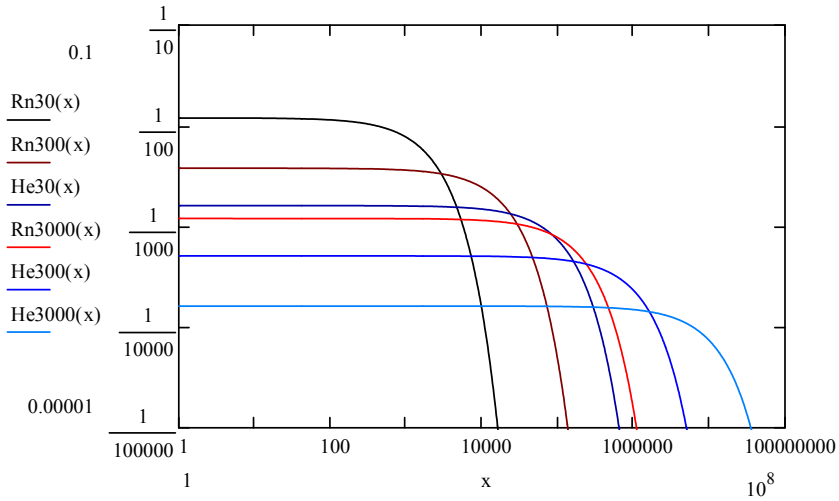


Fig. 21. Distribuția moleculelor după valoarea unei componente a energiei în 6 cazuri

Cea mai importantă observație este însă că nu toate moleculele au aceeaşi energie. Drept consecință, pentru moleculele care nu sunt monoatomice şi 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 aşteptat ca în cazul moleculelor poliatomice numărul gradelor de libertate pe care un sistem de molecule îl posedă să nu fie nici număr întreg (rezultând şi el ca valoare medie) şi 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 ($\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ... + \varepsilon_J$) şi 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 $s_1, s_2, ..., s_J$ este dată de:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Făcând apel la formulele stabilite în Tab. 8 se poate exprima energia moleculelor cu viteza egală cu viteza medie şi 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 şi energia la modă este o diferență care creşte odată cu creşterea 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:

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

astfel încât se stabilesc următoarele inegalități:

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

Termodinamică

Energia internă a ansamblurilor moleculare şi echilibrul chimic

S-a arătat (v. 'Generalizarea distribuţiei 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 evidenţia rolul echilibrului chimic în această ecuaţie. Astfel, fie un ansamblu molecular în echilibru mecanic şi termic format din I sisteme care ocupă împreună acelaşi spaţiu delimitat de volumul V. Asupra fiecărui sistem putem aplica raţionamentul care a condus la exprimarea cantitativă a energiei cinetice făcând abstracţie de prezenţa în acelaşi spaţiu a celorlalte sisteme ($E_{C,i} = J_i \cdot p_i \cdot V/2$, pentru fiecare $1 \le i \le I$). Energia este o mărime aditivă, astfel încât în cadrul definit de echilibrul mecanic şi termic energia ansamblului este suma energiilor constituenţilor ($E_C = \Sigma_{0 \le i \le I} E_{C,i}$). Energia aşa cum este ea exprimată de relaţia $E_C = J \cdot p \cdot V/2$ face apel la două mărimi observabile, volumul V şi presiunea p, care au sens şi sunt observabile atât pentru cele I sisteme cât şi pentru ansamblu, deci se poate exprima formal (formal pentru că nu avem nici o incidenţă asupra mărimii numărului de componente ale energiei, J): $E_C = J \cdot p \cdot V/2$.

Combinând relaţiile de mai sus, se obţine că: $J \cdot p \cdot V/2 = \Sigma_{0 \le i \le I} J_i \cdot p_i \cdot V/2 \rightarrow J \cdot p = \Sigma_{0 \le i \le I} J_i \cdot p_i$

În acest moment, fie că facem apel la legea lui Dalton [40] fie că urmărim ilustraţia din Fig. 22, ajungem la aceeaşi concluzie, că presiunea p şi presiunile (parţiale) p_i sunt legate prin intermediul relaţiei: $p = \Sigma_{0 \le i \le I} p_i$

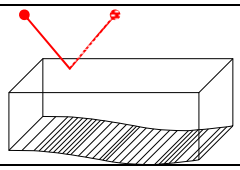
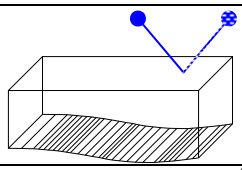
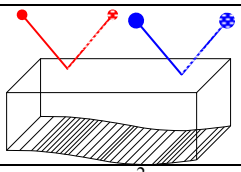
Sistemul "S1"	Sistemul "S2"	Ansamblul "S1+S2"
		
$P_x = (2 \cdot m \cdot v_x) \cdot (N_x/2) = m \cdot S \cdot N \cdot v_x^2 \cdot t/V$; $F_x = P_x/t = m \cdot S \cdot N \cdot v_x^2/V$; $p_x = F_x/S = N \cdot m \cdot v_x^2/V$; $p = M(p_x)$		
$p_{S1} \cdot V = M(N_1 \cdot m_1 \cdot v_{1,x}^2)$ $p_{S1}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

Fig. 22. Presiunea ansamblurilor moleculare

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

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

Relaţia 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 $J_2 = 5$) şi oxigenul triatomic (pentru care fie $J_3 = 6$) şi amestecul este caracterizat de un număr fracționar de componente ale energiei în raport cu contribuția fiecărei specii în parte în stocarea energiei interne, aşa 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
	$E_C = \Sigma_{1 \le i \le I} E_{C,i}$	stabileşte relația între ansamblu şi 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

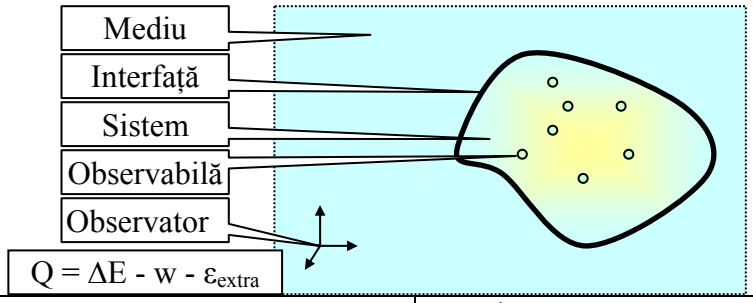
Definiția numărului de componente ale energiei cinetice trebuie să fie una formală: rezultatul calculului pe baza formulei de mai sus în orice caz real de amestecuri dă o valoare fracționară (poate chiar irațională). Aceasta este şi realitatea, pentru că moleculele care 'cad' în stările de energie mai înalte îşi activează stări energetice suplimentare (rotații, vibrații), şi 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 mişcării de translație
		E_R		Energia mişcării de rotație
		E_V		Energia mişcării 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 şansei de observare s-au impus două condiții pentru sistemul supus observației, şi anume ca numărul de particule ($N=\Sigma_i N_i$) şi energia cinetică a acestora ($E=\Sigma_i \varepsilon_i N_i$) să rămână constante. La acestea două s-a adăugat implicit ipoteza că acestea se află şi în echilibru chimic, şi anume acestea nu suferă transformări. Aceste condiții definesc un sistem izolat (Fig. 24) şi sunt în general prea restrictive pentru situațiile reale.



Sistem	Condiții impuse	Remarci
Deschis	Materia poate fi transferată prin interfață	Condiția N = const. nu mai este îndeplinită
Închis	Materia nu poate fi transferată prin interfață	N = const. dacă şi echilibrul chimic are loc
Izolat	Sistem închis fără contact mecanic şi termic cu mediul	N = const. şi E = const. dacă şi echilibrul chimic are loc

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

Dacă o stare de echilibru a unui sistem referă echilibrul mecanic, termic şi 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 acelaşi 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') şi 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.

Aşa 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 ε_{extra}):

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

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

Procese elementare

Observarea transformării energiei interne din şi în căldură şi lucru mecanic presupune definirea la nivel formal a unor experimente în acest sens. Distincția între căldură şi lucru se realizează în mediu. De exemplu lucrul efectuat de un curent electric asupra unui radiator poate ajunge ca mişcare termică în mediu.

Efectuarea de lucru mecanic şi 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.

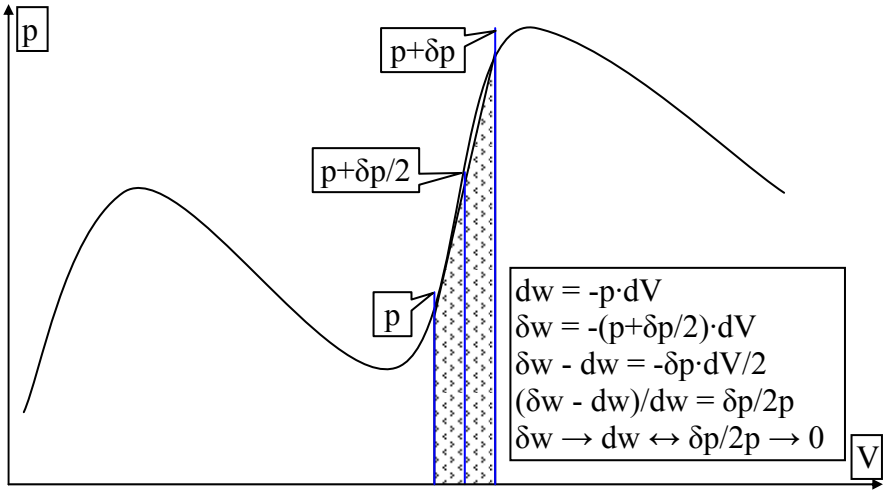
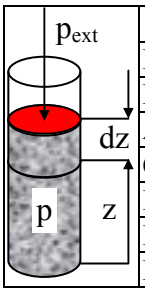


Fig. 25. Lucrul mecanic şi variațiile finite ale presiunii: procese cvasistatice

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 →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 şi 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 acelaşi timp, câteva cazuri particulare sunt de importanță teoretică (v. Fig. 26).



Lucru mecanic	dw	Mărimi care intervin
Dilatare	$-p_{ext}\cdot dV$	p_{ext} presiune exterioară (Pa); dV variație volum (m^3)
Dilatare la suprafață	$\gamma\cdot d\sigma$	γ 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 şi lucrul mecanic al presiunii exterioare

Aşa cum se poate observa şi în Fig. 26, (din punct de vedere molecular) lucrul este transferul de energie datorită mişcării ordonate, sau, altfel spus, lucrul este transferul de energie ce foloseşte mişcarea ordonată a atomilor din mediu.

Schimbul de căldură şi 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.

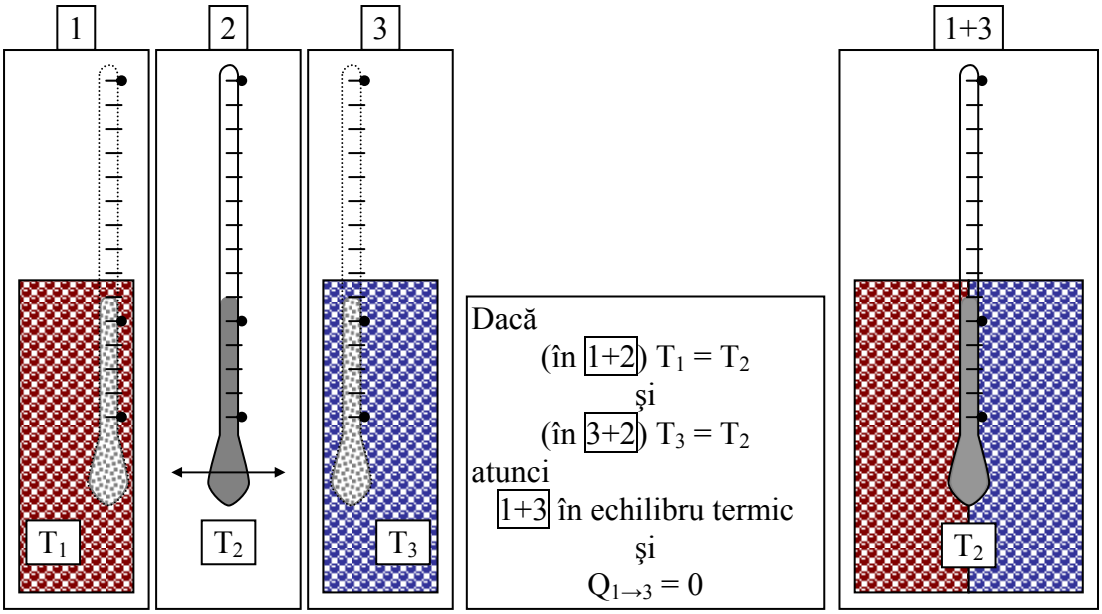


Fig. 27. Schimbul de căldură şi echilibrul termic: principiul 0 al termodinamicii

Experimentul formal definit de Fig. 27 permite observarea absenței transferului de căldură ($Q_{1\to3} = 0$) 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 foloseşte mişcarea 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 ($dw = -p_{ext}\cdot dV$) într-un proces cvasistatic ($dp \ll p$) la temperatură constantă (T = ct.) este:

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

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

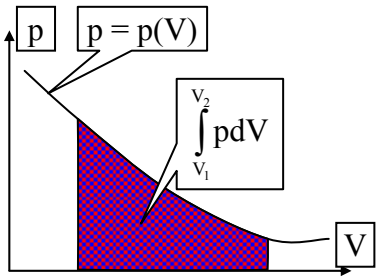


Fig. 28. Semnificația lucrului mecanic în procesele cvasistatice

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

Principiul I al termodinamicii

Aşa cum s-a văzut, în anumite condiţii este posibil să se izoleze sistemul supus observaţiei de influenţa unei serii de factori şi în aceste condiţii se poate urmării evoluţia sistemului în raport cu evoluţia unui număr restrâns de parametrii de stare. Aşa cum este înregistrată variaţia 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	Consecinţă	Tip procese	Exemple gaz ideal
$\Delta E = 0$	$Q = -w$	Ciclice	Ciclul Carnot
$w = 0$	$\Delta E = Q$	Izocore	V = constant
$Q = 0$	$\Delta E = w$	Adiabatice	$pV^{(J+2)/J}$ = constant
$\Delta p = 0$		Izobare	V/T = constant
$\Delta T = 0$		Izoterme	pV = constant

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

Aşa cum este definită (pe baza stării sistemului, stare caracterizată de parametrii de stare, v. Fig. 23) energia internă (E) este o funcţie de stare (deci diferenţiala acesteia este exactă, nu depinde de drum). Aşa cum s-a arătat în cazul particular al gazului ideal, lucrul mecanic nu este o funcţie de stare (deci diferenţiala acesteia este inexactă, depinde de drum). În mod obligatoriu nici căldura nu poate fi o funcţie de stare (ca diferenţă între o diferenţială exactă şi una inexactă). Astfel în aproximaţia când $\varepsilon_{extra} = 0$ pentru sisteme închise relaţia între variaţia de energie internă, căldură şi lucrul mecanic se scrie în forma: $\delta Q = dE - \delta W$. expresie cunoscută sub numele de principiul I al termodinamicii (v. Tab. 12).

Procese adiabatice şi măsurarea variaţiei energiei interne

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

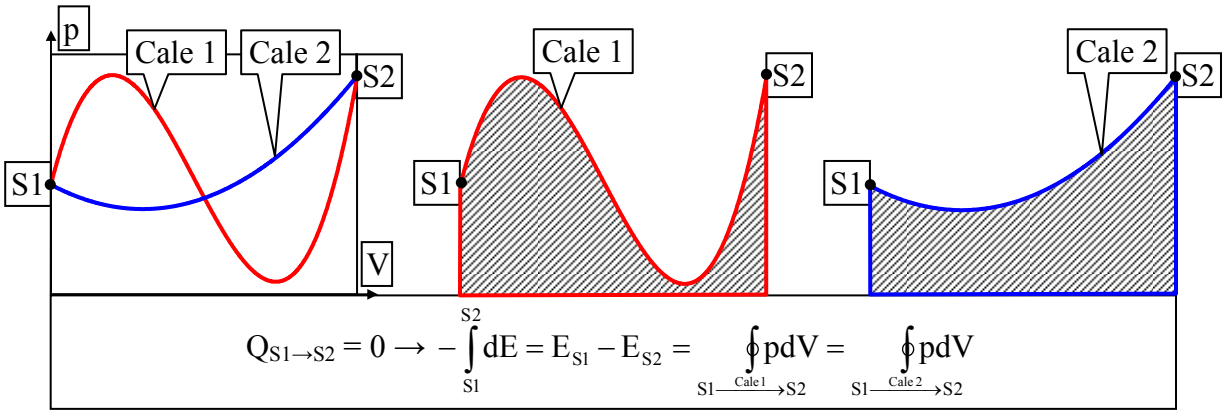
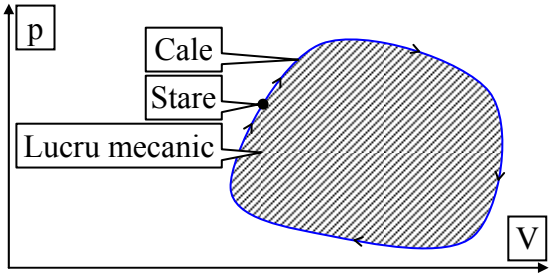


Fig. 29. Lucrul mecanic în urma transformărilor adiabatice este acelaşi indiferent de cale

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 desfăşurării procesului (timp de desfăşurare 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).



$$0 = \Delta E = Q + w$$
$$\rightarrow$$
$$\oint_{S\to S} \delta Q = -\oint_{S\to S} \delta W = \oint_{S\to S} pdV$$

Fig. 30. Relaţia între lucrul mecanic şi căldură în procesele ciclice

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

Aşa cum este ilustrat în Fig. 30 principiul I al termodinamicii pe cale de consecinţă exclude posibilitatea existenţei unui '*perpetum mobile de speţa I*' şi 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 semnificaţia ariei din Fig. 30) din contră, procesele în urma cărora energia internă nu se modifică consumă lucru mecanic şi produc căldură.

Capacităţi 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 observaţiei 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 obţinută de el sub formă de căldură ($Q<0$) în timpul unei transformări, se măsoară variaţia energiei sale interne ΔE (v. Tab. 12).

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

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

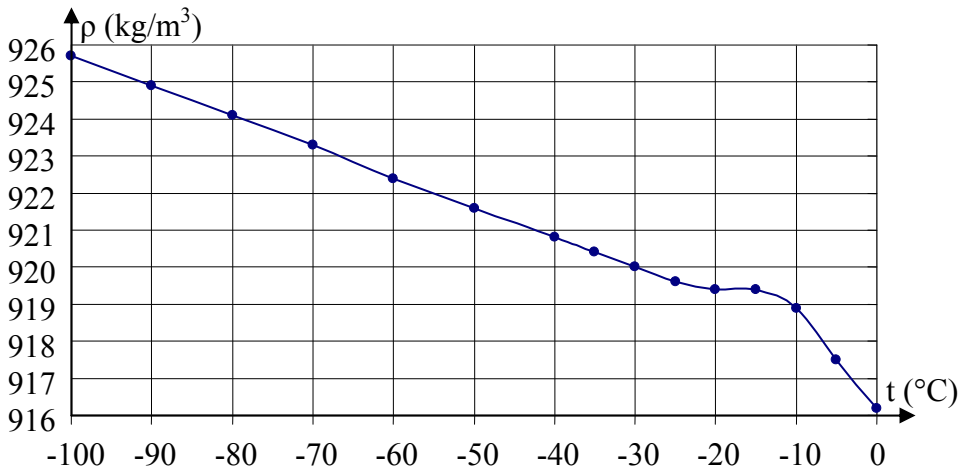


Fig. 31. Variația densității gheții cu temperatura

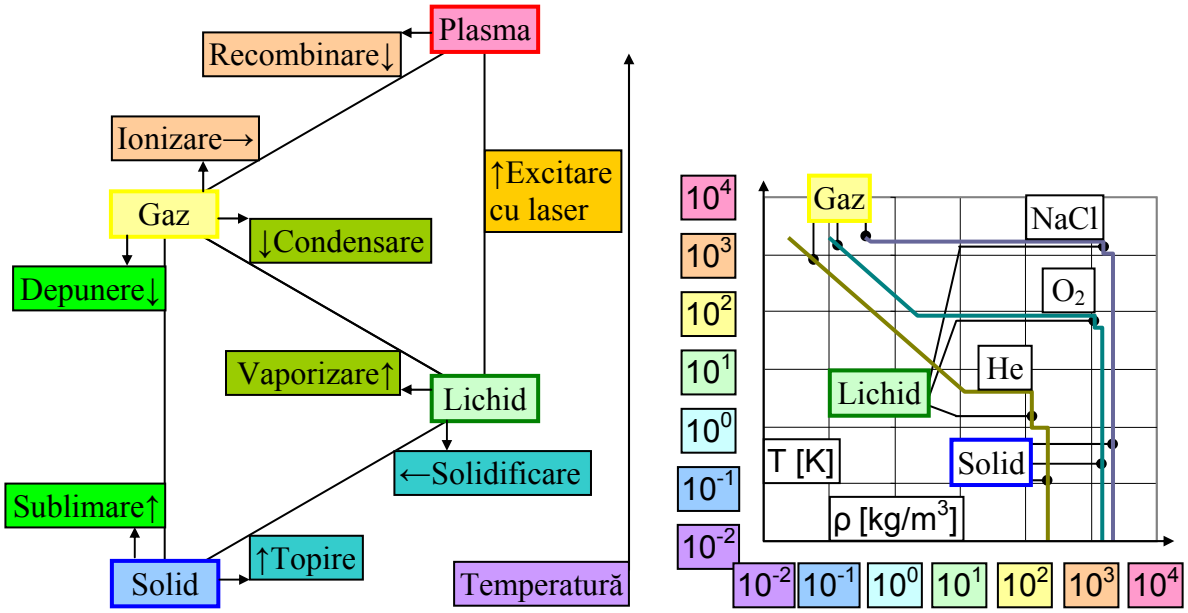


Fig. 32. Stări de agregare şi variația densității cu temperatura în scară logaritmică

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

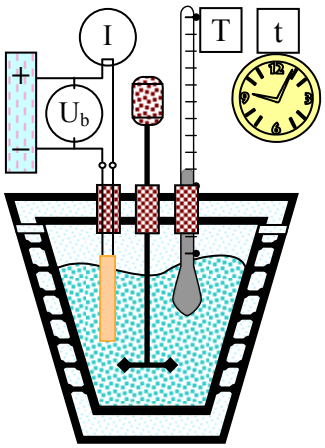


Fig. 33. Calorimetrul: măsurarea $C_p = (\partial H/\partial T)_{p=constant}$

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

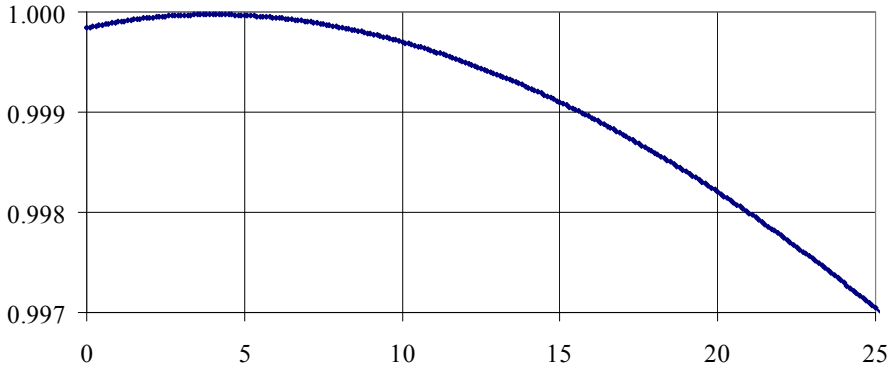


Fig. 34. Variația densității apei cu temperatura

Pentru o cantitate de apă în contact cu atmosfera care se încălzeşte 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 pentru a efectua un lucru mecanic împotriva presiunii exterioare (care este presiunea atmosferică) şi în acelaşi timp produce o variație în energia internă (v. Tab. 12). În fapt şi aceasta este o aproximație, pentru că odată cu creşterea 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 regăseşte sub formă de variație de energie (ΔE) şi de volum (δV):

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

Experimental însă s-a pus în evidență că pentru variații mici de temperatură (δT) 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 numeşte capacitate calorică şi 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 creşterea energiei interne şi relația între căldura cedată de rezistența electrică a calorimetrului şi căldura primită de gaz permite stabilirea (şi determinarea cu ajutorul calorimetrului) unei constante (mai corect spus un coeficient) de dilatare la volum constant:

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

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

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

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

(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':

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

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

$H = E + pV$, H entalpie

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

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

Aşa cum evidențiază şi 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].

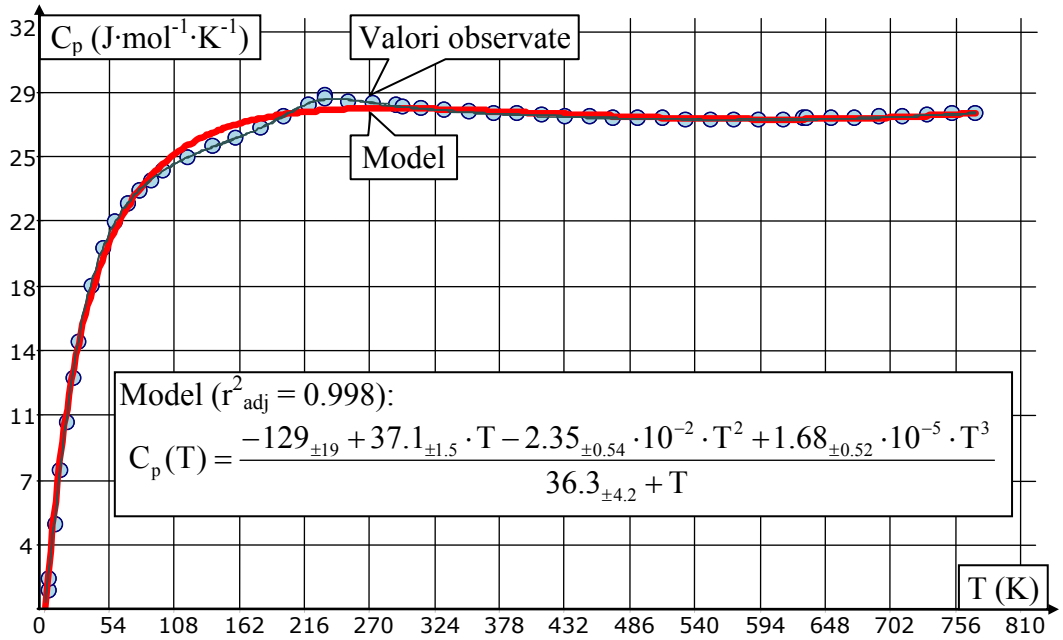


Fig. 35. Capacitatea calorică la presiune constantă a mercurului

Aşa 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 parametrii: 0.07) funcțiile raționale aproximează bine evoluția capacității calorice cu temperatura.

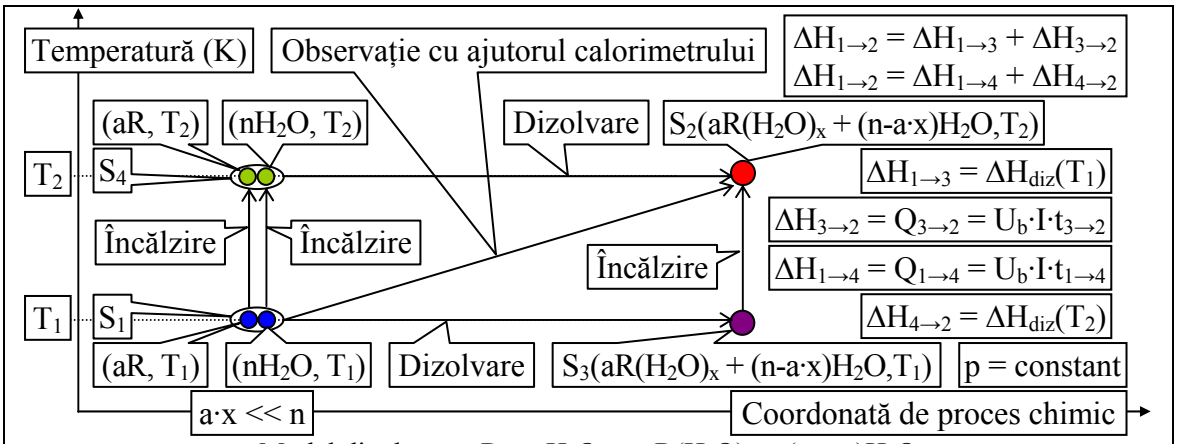
Atât capacitatea calorică la volum constant (C_V) cât şi capacitatea calorică la presiune constantă (C_p) sunt mărimi extensive. Prin împărțire la cantitatea de substanță sau la masă se obțin mărimi intensive (v. Tab. 13).

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

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) aşa cum este ilustrat în Fig. 35 (în baza faptului că entalpia este o funcție de stare).



Model dizolvare: $aR + nH_2O \rightarrow aR(H_2O)_x + (n\text{-}a\cdot x)H_2O$

Experiment	Constrângere	Condiții	Observație
Dizolvare 1→3	$p = p_{ext}$ (p_{atm})	$T = T_1$	$\Delta H_{diz}(T_1)$
Încălzire 3→2	$p = p_{ext}$ (p_{atm})	$Q_{încălzire} = Q_{electric}$	$\Delta H_{înc1} = U_b \cdot I \cdot t_{3\to2}$
Calorimetrie 1→2	$p = p_{ext}$ (p_{atm})	$Q_{calorimetrie} = 0 = \Delta H_{diz} - \Delta H_{înc}$	$\Delta H_{diz}(T_1 \to T_2)$
Încălzire 1→4	$p = p_{ext}$ (p_{atm})	$Q_{încălzire} = Q_{electric}$	$\Delta H_{înc2} = U_b \cdot I \cdot t_{1\to4}$
Dizolvare 4→2	$p = p_{ext}$ (p_{atm})	$T = T_2$	$\Delta H_{diz}(T_2)$

Fig. 36. Entalpia de dizolvare

Valoarea entalpiei care se obține din echivalarea căldurii eliberate la încălzire ($\Delta H_{diz} = \Delta H_{înc}$) se poate evalua separând procesul calorimetric în formarea soluției (dizolvare, la temperatura T_1) urmată de încălzire (de la T_1 la T_2) şi în acest caz căldura eliberată la încălzirea soluției ($\Delta H_{înc1} = U_b \cdot I \cdot t_{3\to2}$) reprezintă entalpia de dizolvare la temperatură constantă ($\Delta H_{diz}(T_1)$).

Asemeni, entalpiei care se obține din echivalarea căldurii eliberate la încălzire ($\Delta H_{diz} = \Delta H_{înc}$) se poate evalua separând procesul calorimetric în încălzirea (de la T_1 la T_2) apei ($U_b \cdot I \cdot t_{1\to4,H2O}$) şi a solutului ($U_b \cdot I \cdot t_{1\to4,R}$) însumate ($t_{1\to4} = t_{1\to4,H2O} + t_{1\to4,R}$) urmată de formarea soluției (dizolvare, la temperatura T_1) şi în acest caz căldura eliberată la încălzirea apei şi a solutului ($\Delta H_{înc2} = U_b \cdot I \cdot t_{1\to4}$) 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 creşterea 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 şi 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 creşte cu creşterea 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 creşterii temperaturii asupra fenomenului de dizolvare se neglijează (aşa cum aproximația $\Delta H_{diz}(T_1 \to T_2) \approx \Delta H_{diz}(T_1)$ 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 ($V = 4 \cdot \pi \cdot r^3/3$) şi suprafață ($S = 4 \cdot \pi \cdot r^2$) este $S = \gamma \cdot V^{2/3}$ unde γ include constantele numerice şi numărul de particule sferice; pentru particule de dizolvat cubice relația dintre volum ($V = r^3$) şi suprafață ($S = 6r^2$) este din nou $S = \gamma \cdot V^{2/3}$ unde γ are aceeaşi semnificație; oricare ar fi deci forma particulelor, relația între volumul acestora şi suprafața acestora trebuie să fie o expresie de tipul $S = \gamma \cdot V^{2/3}$ unde γ include constante numerice de formă şi număr al particulelor;

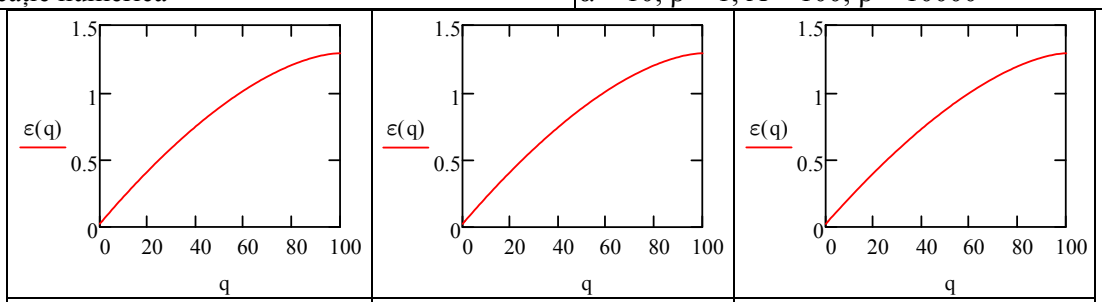
÷ viteza de dizolvare este proporțională cu puterea a x-a a fracției molare a apei din calorimetru; apa este participant la reacția de dizolvare; cu cât mai multă apă este prezentă în sistem, cu atât mai uşor se poate lega fiecare din cele x molecule de apă de molecula de solut;

÷ viteza de sedimentare (fenomenul opus dizolvării) este proporțională cu cantitatea deja

dizolvată.

În aproximațiile definite mai sus, este posibil să se obțină evoluția procesului de dizolvare, aşa 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 şi 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_2O: N	$R(H_2O)_x$: 0
Număr de molecule după k conversii	R: A-k	H_2O: N-k·x	$R(H_2O)_x$: 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	δt		
Cantitatea dizolvată după q conversii (R_q) Energia eliberată după q conversii (E_q) Energia per moleculă din sistem după q conversii (ε_q)	$R_q = \delta t \cdot \sum_{k=0}^{q} (v_{1,k+1} - v_{2,k+1})$		
$E_q \sim \sum_{k=0}^{q} \left(\alpha \cdot (A-k)^{2/3} \cdot \left(\frac{N-kx}{A+N-kx}\right)^x - \beta \cdot \left(\frac{k}{A+N-kx}\right) \right)$, $\varepsilon_q \sim \frac{1}{A+N-qx} \cdot E_q$			
Aplicație numerică	$\alpha = 10$; $\beta = 1$; $A = 100$; $\beta = 10000$		



x = 1; r(ε(q),q) = 0.983	x = 2; r(ε(q),q) = 0.984	x = 5; r(ε(q),q) = 0.986

Energie eliberată în sistem (în unități arbitrare) în funcție de numărul de molecule dizolvate (q)

Fig. 37. O reprezentare a evoluției procesului de dizolvare

Aşa cum se observă în Fig. 37, energia eliberată în sistem către fiecare moleculă a sistemului (ε_q 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) şi anume $\Delta H_{diz}(T_1) = q_{3\to2} = U_b \cdot I \cdot t_{3\to2}$ şi respectiv $\Delta H_{diz}(T_2) = Q_{1\to4} = U_b \cdot I \cdot t_{1\to4}$ dacă se ține cont de

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

$$\Delta H_{diz}\left(\frac{T_1+T_2}{2}\right)=\frac{\Delta H_{diz}(T_1)+\Delta H_{diz}(T_2)}{2}=\frac{q_{1\to4}+q_{3\to2}}{2}=U_b\cdot I\cdot\frac{t_{1\to4}+t_{3\to2}}{2}$$

Substanță	Stare	ΔH_{diz}	Substanță	Stare	ΔH_{diz}	Substanță	Stare	ΔH_{diz}
HF	gaz	-61.5	$LiBr\cdot2H_2O$	cristal	-9.41	KCl	cristal	17.22
HCl	gaz	-74.84	$LiBrO_3$	cristal	1.42	$KClO_3$	cristal	41.38
$HClO_4$	lichid	-88.76	LiI	cristal	-63.3	$KClO_4$	cristal	51.04
$HClO_4\cdot H_2O$	cristal	-32.95	$LiI\cdot H_2O$	cristal	-29.66	KBr	cristal	19.87
HBr	gaz	-85.14	$LiI\cdot2H_2O$	cristal	-14.77	$KBrO_3$	cristal	41.13
HI	gaz	-81.67	$LiI\cdot3H_2O$	cristal	0.59	KI	cristal	20.33
HIO_3	cristal	8.79	$LiNO_2$	cristal	-11	KIO_3	cristal	27.74
HNO_3	lichid	-33.28	$LiNO_2\cdot H_2O$	cristal	7.03	KNO_2	cristal	13.35
HCOOH	lichid	-0.86	$LiNO_3$	cristal	-2.51	KNO_3	cristal	34.89
CH_3COOH	lichid	-1.51	NaOH	cristal	-44.51	CH_3COOK	cristal	-15.33
NH_3	gaz	-30.5	$NaOH\cdot H_2O$	cristal	-21.41	KCN	cristal	11.72
NH_4Cl	cristal	14.78	NaF	cristal	0.91	KCNO	cristal	20.25
NH_4ClO_4	cristal	33.47	NaCl	cristal	3.88	KCNS	cristal	24.23
NH_4Br	cristal	16.78	$NaClO_2$	cristal	0.33	$KMnO_4$	cristal	43.56
NH_4I	cristal	13.72	$NaClO_2\cdot3H_2O$	cristal	28.58	RbOH	cristal	-62.34
NH_4IO_3	cristal	31.8	$NaClO_3$	cristal	21.72	$RbOH\cdot H_2O$	cristal	-17.99
NH_4NO_2	cristal	19.25	$NaClO_4$	cristal	13.88	$RbOH\cdot2H_2O$	cristal	0.88
NH_4NO_3	cristal	25.69	$NaClO_4\cdot H_2O$	cristal	22.51	RbF	cristal	-26.11
CH_3COONH_4	cristal	-2.38	NaBr	cristal	-0.6	$RbF\cdot H_2O$	cristal	-0.42
NH_4CN	cristal	17.57	$NaBr\cdot2H_2O$	cristal	18.64	$RbF\cdot1.5H_2O$	cristal	1.34
NH4CNS	cristal	22.59	$NaBrO_3$	cristal	26.9	RbCl	cristal	17.28
CH_3NH_3Cl	cristal	5.77	NaI	cristal	-7.53	$RbClO_3$	cristal	47.74
$(CH_3)_3NHCl$	cristal	1.46	$NaI\cdot2H_2O$	cristal	16.13	$RbClO_4$	cristal	56.74
$N(CH_3)_4Cl$	cristal	4.08	$NaIO_3$	cristal	20.29	RbBr	cristal	21.88
$N(CH_3)_4Br$	cristal	24.27	$NaNO_2$	cristal	13.89	$RbBrO_3$	cristal	48.95
$N(CH_3)_4I$	cristal	42.07	$NaNO_3$	cristal	20.5	RbI	cristal	25.1
$AgClO_4$	cristal	7.36	CH_3COONa	cristal	-17.32	$RbNO_3$	cristal	36.48
$AgNO_2$	cristal	36.94	$CH_3COONa\cdot3H_2O$	cristal	19.66	CsOH	cristal	-71.55
$AgNO_3$	cristal	22.59	NaCN	cristal	1.21	$CsOH\cdot H_2O$	cristal	-20.5
LiOH	cristal	-23.56	$NaCN\cdot0.5H_2O$	cristal	3.31	CsF	cristal	-36.86
$LiOH\cdot H_2O$	cristal	-6.69	$NaCN\cdot2H_2O$	cristal	18.58	$CsF\cdot H_2O$	cristal	-10.46
LiF	cristal	4.73	NaCNO	cristal	19.2	$CsF\cdot1.5H_2O$	cristal	-5.44
LiCl	cristal	-37.03	NaCNS	cristal	6.83	CsCl	cristal	17.78
$LiCl\cdot H_2O$	cristal	-19.08	KOH	cristal	-57.61	$CsClO_4$	cristal	55.44
$LiClO_4$	cristal	-26.55	$KOH\cdot H_2O$	cristal	-14.64	CsBr	cristal	25.98
$LiClO_4\cdot{}_3H_2O$	cristal	32.61	$KOH\cdot1.5H_2O$	cristal	-10.46	$CsBrO_3$	cristal	50.46
LiBr	cristal	-48.83	KF	cristal	-17.73	CsI	cristal	33.35
$LiBr\cdot H_2O$	cristal	-23.26	$KF\cdot2H_2O$	cristal	6.97	$CsNO_3$	cristal	40
ΔH_{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 şi în acelaşi 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 aşa 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^2_{adj}
Apă	2.64	$3.3\cdot10^{-3}$	$5.1\cdot10^{4}$	273-373	0.943
Aluminiu	23.6	$7.8\cdot10^{-3}$	$1.5\cdot10^{5}$	200-600	0.9997
Oxid de aluminiu	80.04	$6.4\cdot10^{-2}$	$1.7\cdot10^{6}$	200-600	0.996
Antracen	-36.3	$8.0\cdot10^{-1}$	$5.8\cdot10^{5}$	200-400	0.9999
Acid benzoic	-20.2	$5.3\cdot10^{-1}$	$6.4\cdot10^{5}$	200-350	0.9999
Beriliu	17.5	$1.2\cdot10^{-2}$	$-4.0\cdot10^{5}$	200-600	0.996
Bifenil	-42.5	$7.7\cdot10^{-1}$	$7.8\cdot10^{5}$	200-300	-
Bor	7.00	$2.5\cdot10^{-2}$	$-2.5\cdot10^{5}$	200-600	0.994
Calciu	20.5	$1.6\cdot10^{-2}$	$4.1\cdot10^{4}$	200-600	0.982
Carbonat de calciu	78.0	$5.9\cdot10^{-2}$	$-9.7\cdot10^{5}$	200-600	0.991
Oxid de calciu	45.2	$1.2\cdot10^{-2}$	$-5.7\cdot10^{5}$	200-600	0.994
Clorură de cesiu	46.0	$2.1\cdot10^{-2}$	$-1.1\cdot10^{4}$	200-600	0.9999
Crom	23.0	$8.7\cdot10^{-3}$	$-1.9\cdot10^{5}$	200-600	0.998
Cobalt	21.7	$1.4\cdot10^{-2}$	$-8.3\cdot10^{4}$	200-600	0.997
Cupru	24.5	$3.8\cdot10^{-3}$	$-1.0\cdot10^{5}$	200-600	0.9996
Oxid de cupru	52.4	$2.4\cdot10^{-3}$	$-7.1\cdot10^{5}$	200-500	0.987
Sulfat de cupru	81.5	$9.7\cdot10^{-2}$	$-9.8\cdot10^{5}$	200-600	0.998
Germaniu	24.1	$3.0\cdot10^{-3}$	$-1.55\cdot10^{5}$	300-600	0.9999
Aur	21.4	$8.1\cdot10^{-3}$	$1.4\cdot10^{5}$	300-600	0.996
Grafit	2.18	$2.5\cdot10^{-2}$	$-9.3\cdot10^{4}$	200-600	0.998
Hexaclorbenzen	110	$3.3\cdot10^{-1}$	$-5.1\cdot10^{5}$	200-300	-
Iod	26.1	$8.4\cdot10^{-2}$	$3.5\cdot10^{5}$	200-350	0.909
Fier	20.0	$2.0\cdot10^{-2}$	$-9.4\cdot10^{4}$	200-600	0.998
Plumb	24.5	$8.2\cdot10^{-3}$	$-1.2\cdot10^{4}$	200-600	0.9999
Litiu	20.0	$2.0\cdot10^{-2}$	$-9.4\cdot10^{4}$	200-500	0.992
Clorură de litiu	44.5	$1.9\cdot10^{-2}$	$-2.0\cdot10^{5}$	200-600	0.9999
Magneziu	23.4	$8.3\cdot10^{-3}$	$-9.4\cdot10^{4}$	200-600	0.9997
Oxid de magneziu	46.9	$5.3\cdot10^{-3}$	$-1.0\cdot10^{6}$	300-600	0.9999
Mangan	23.4	$1.5\cdot10^{-2}$	$-1.3\cdot10^{5}$	200-600	0.9999
Naftalenă	-87.9	$8.0\cdot10^{-1}$	$1.3\cdot10^{6}$	200-350	0.9999
Potasiu	14.4	$4.6\cdot10^{-2}$	$1.4\cdot10^{5}$	200-300	-
Clorură de potasiu	48.3	$1.4\cdot10^{-2}$	$-1.0\cdot10^{-5}$	200-600	0.999
Siliciu	21.5	$5.9\cdot10^{-3}$	$-2.8\cdot10^{5}$	200-600	0.998
Bioxid de siliciu	36.4	$5.0\cdot10^{-2}$	$-5.7\cdot10^{5}$	200-600	0.997
Argint	22.7	$6.9\cdot10^{-3}$	$5.4\cdot10^{4}$	300-600	0.9999
Sodiu	35.0	$-3.5\cdot10^{-3}$	$-4.7\cdot10^{5}$	200-350	0.954
Clorură de sodiu	46.8	$1.5\cdot10^{-2}$	$-1.2\cdot10^{5}$	200-600	0.999
Tantal	24.9	$3.5\cdot10^{-3}$	$-5.8\cdot10^{4}$	200-600	0.997
Titan	25.3	$6.4\cdot10^{-3}$	$-1.7\cdot10^{5}$	200-600	0.999
Wolfram	24.9	$1.9\cdot10^{-3}$	$-1.1\cdot10^{5}$	200-600	0.996
Vanadiu	26.2	$3.1\cdot10^{-3}$	$-2.0\cdot10^{5}$	200-600	0.999
Zinc	22.7	$9.8\cdot10^{-3}$	$-1.9\cdot10^{4}$	200-600	0.990
Zirconiu	24.2	$5.3\cdot10^{-3}$	$-5.4\cdot10^{4}$	200-600	0.997

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

Ecuații de stare şi 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 parametrii de stare necesari pentru a caracteriza o stare.

Pentru p = constant şi n = 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 şi:

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

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 = constant şi $H(T_0)$ = constant şi astfel valoarea H(T) depinde de ***3 variabile***:

÷ compoziția chimică şi temperatură (prin intermediul $\int C_{p,m}(\tau)|_{\tau=T}$);

÷ compoziția chimică şi cantitatea de substanță (prin intermediul lui n);

Pentru V = constant şi n = 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 şi:

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

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 = constant şi $E(T_0)$ = constant şi astfel expresia E(T) depinde de ***3 variabile***:

÷ compoziția chimică şi temperatură (prin intermediul $\int C_{V,m}(\tau)|_{\tau=T}$);

÷ compoziția chimică şi cantitatea de substanță (prin intermediul lui n);

Considerând modelul gazului ideal nu se realizează nici o reducere a numărului de variabile în sistem. Şi 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 şi 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 şi modelul gazului ideal ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$), aceeaşi 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 parametrii 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 parametrii de stare independenți.

Intre aceşti parametrii 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 şi temperatura sunt cel puţin pentru modelul gazului ideal (v. 'Distribuţia Maxwell după viteze') măsuri ale agitaţiei moleculare şi mărimi intensive se alege dintre acestea două temperatura care dă măsura şi a echilibrului termic.

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

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

Atât E cât şi H sunt funcţii de stare, deci cu diferenţiale totale exacte. Se poate deci scrie:

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

În fapt, relaţiile de mai sus definesc o serie de gradienţi ai parametrilor de stare în raport cu alţi parametrii de stare.

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

Procese în sisteme închise şi/sau fără schimbări în structura chimică

O observabilă care înlocuieşte numărul de particule (N) şi numărul de componente ale energiei (J), acoperind astfel ambele cazuri (sisteme închise şi respectiv sisteme fără schimbări în structura chimice), fiind în acelaşi timp o măsurabilă simplă la nivel macroscopic este volumul (V) sistemului supus observaţiei.

Exprimând energia internă (E) şi entalpia (H) ca funcţii de doar 2 variabile independente: E = E(V,T) şi H = H(V,T) şi diferenţialele totale ale acestora devin:

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

În mod similar, considerând variabilele independente presiunea şi temperatura:

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

În ipoteza că se urmăresc procese în sisteme închise şi/sau fără schimbări în structura chimică în baza faptului că toţi parametrii de stare sunt diferenţiale exacte ($\partial^2 f(x,y)/(\partial x \partial y)$) se pot deriva o serie de relaţii care leagă gradienţii acestora.

În ipoteza că x, y, z sunt funcţii de stare (au diferenţiale totale) şi se pot scrie expresiile oricăreia dintre ele în funcţie de alte două (de exemplu relaţia între x, y şi z se poate exprima prin intermediul oricăreia din următoarele funcţii explicite: z(x,y), x(y,z), y(z,x) fiecare funcţie având

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

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

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

O aplicație imediată a relațiilor din Tab. 16 este exprimarea relațiilor între toți gradienții funcțiilor care implică presiunea, volumul şi temperatura în funcție de doar doi dintre aceştia, 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. Gradienți de utilitate practică implicând doar presiunea (p), volumul (V) şi 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 şi generate pentru fiecare valoare a lui f, x şi y aşa cum este ilustrat în Tab. 18, fiind apoi folosite pentru a obține expresiile gradienților.

Variabile			$\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right\|_{y=ct} = -\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right\|_{x=ct} \cdot \left.\frac{\partial y}{\partial x}\right\|_{f=ct}$	$\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right\|_{x=ct} \cdot \left.\frac{\partial y}{\partial f}\right\|_{x=ct} = 1$	Gradienți	Ordine
z	x	y	fxy = - fyx·yxf	fyx·yfx = 1		
p	T	V	**pTV = - pVT·VTp**	**pVT·VpT = 1**	**VpT = $-\beta_T \cdot V$**	**1**
p	V	T	**pVT = - pTV·TVp**	**pTV·TpV = 1**	**pTV = α_V/β_T**	**5**
T	p	V	**TpV = - TVp·VpT**	**TVp·VTp = 1**	**VTp = $\alpha_V \cdot V$**	**2**
T	V	p	**TVp = - TpV·pVT**	**TpV·pTV = 1**	**TpV= β_T/α_V**	**6**
V	p	T	**VpT = - VTp·TpV**	**VTp·TVp = 1**	**TVp = $(\alpha_V \cdot V)^{-1}$**	**3**
V	T	p	**VTp = - VpT·pTV**	**VpT·pVT = 1**	**pVT = $-(\beta_T \cdot V)^{-1}$**	**4**

Tab. 18. Obținerea gradienților presiunii (p), volumului (V) şi temperaturii (T)

Un caz mai general este implicând 4 funcții de stare (f, x, y şi z). În ipoteza că f, x, y, z sunt funcții de stare (au diferențiale totale) şi 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) şi f(y,z) fiecare însă dintre aceste forme având o expresie distinctă) următoarele două relații au loc (v. Tab. 19).

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

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

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

Tab. 19. Relații între gradienții 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) gradienți de importanță practică, valorile acestora putând fi obținute pe cale experimentală.

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

Tab. 20. Gradienți utilizați în exprimarea funcțiilor de stare

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

Variabile			$\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right\|_{z=ct} = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right\|_{y=ct} + \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right\|_{x=ct} \cdot \left.\frac{\partial y}{\partial x}\right\|_{z=ct}$	$\left.\frac{\partial f}{\partial z}\right\|_{x=ct} = \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right\|_{x=ct} \cdot \left.\frac{\partial y}{\partial z}\right\|_{x=ct}$	Ordine
z	x	y	fxz = fxy + fyx·yxz	fzx = fyx·yzx	f = H
p	T	V	fpV = fpT + fTp·TpV	fVp = fTp·TVp	3
p	V	T	fpT = fpV + fVp·VpT	fTp = fVp·VTp	1 (fTp)
T	p	V	fTV = fTp + fpT·pTV	fVT = fpT·pVT	4
T	V	p	fTp = fTV + fVT·VTp	fpT = fVT·VpT	2 (fpT)
V	p	T	fVT = fVp + fpV·pVT	fTV = fpV·pTV	6
V	T	p	fVp = fVT + fTV·TVp	fpV = fTV·TpV	5

Tab. 21. Gradienții după presiune (p), volum (V) şi 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), şi temperatura (T) se sintetizează în forma dată de Tab. 22.

Variabile		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 = fpT·dp + fTp·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 = fpV·dp + fVp·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 = fTV·dT + fVT·dV

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

Determinarea coeficientului Joule-Thomson

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

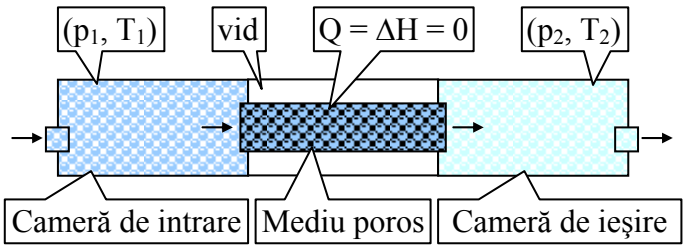


Fig. 38. Coloana cromatografică: măsurarea $\mu_H = (\partial T/\partial p)_{H=constant}$

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

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

Coeficientul Joule-Thomson la temperatură constantă se obţine din evaluarea gradienţilor ce intervin intre entalpie (H), presiune (p) şi temperatură (T), folosind relaţiile:

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

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

Umplerea rapidă cu aer a unui container şi generalizarea principiului I

O problemă tipică de variaţie 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) şi 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 relaţia care leagă mărimile termodinamice pentru sisteme închise ($Q = \Delta E - w - \varepsilon_{extra}$), dar se poate aplica formula de definiţie a entalpiei ($H = E + p \cdot V$). Umplerea containerului cu aer poate fi reprezentată schematic ca în Fig. 39.

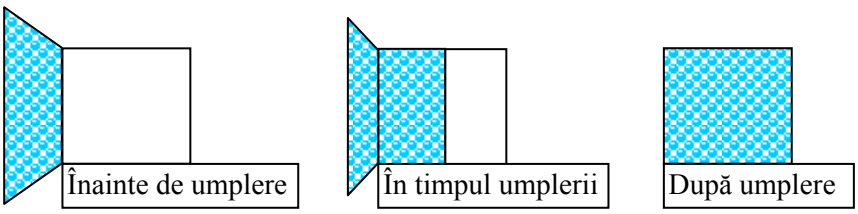


Fig. 39. Umplerea rapidă cu aer a unui container

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) şi astfel dilatarea este foarte bine aproximată ca fiind la presiune constantă ($p = p_{atm}$, presiunea atmosferică). Variația de entalpie a sistemului este deci la presiune constantă ($\Delta H \approx n \cdot C_p \cdot (T_1 - T_0)$) şi relația energetică de variație a entalpiei devine: $n \cdot C_p \cdot (T_1 - T_0) = \Delta E + p_{atm} \cdot V$ (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 sfârşitul 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 mişcă mai repede. Aceasta este şi explicația pentru care la sfârşitul 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, şi anume variația de entalpie la cine se referă? Dacă variația nulă de energie cinetică se referă la moleculele aflate în container după umplere, atunci şi variația de entalpie trebuie să se refere tot la acestea (ele se află la presiunea p_{atm} fiind mereu în contact cu atmosfera pe parcursul umplerii) şi tot ele sunt cele care produc variația de volum astfel încât relația referă moleculele aflate în container la sfârşitul umplerii:

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

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

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

Combinarea simplă a celor două expresii ne permite obținerea relației între temperatura atmosferei şi 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, şi anume după închiderea containerului aerul din exteriorul containerului mai are aceeaşi temperatură sau nu? Răspunsul e desigur nu. Au fost 'extrase' din acesta moleculele mai rapide. Acelaşi principiu de conservare se poate aplica şi pentru moleculele de aer rămase în atmosferă. Pentru acestea însă închiderea containerului a

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

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

Variaţii ale energiei interne. Experimentul lui Joule. Relaţia dintre C_p şi C_V

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

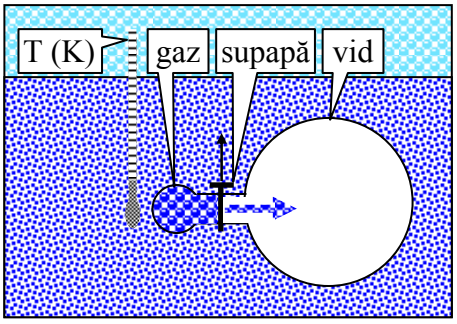


Fig. 40. Experimentul lui Joule: dilatarea în vid

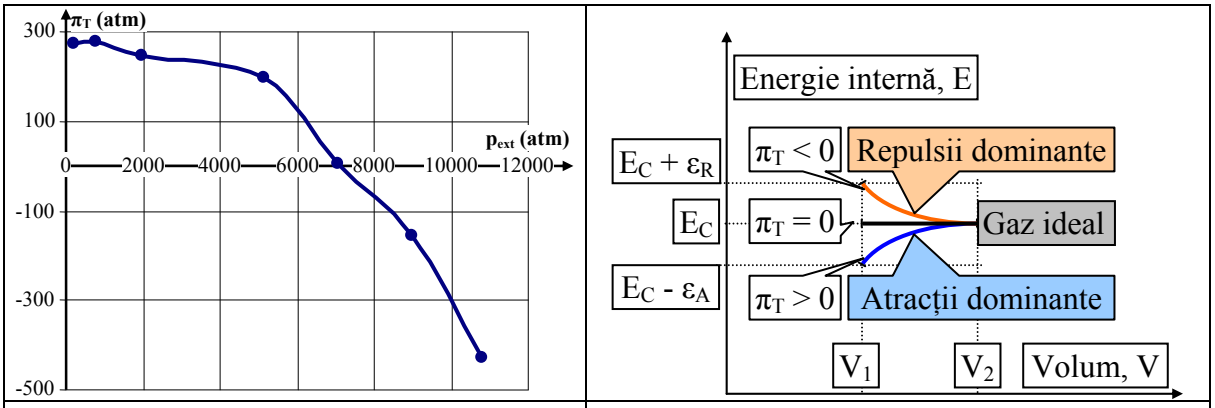
Diferenţa între experimentul lui Joule şi experimentul anterior cu umplerea unui container din atmosferă (v. Fig. 39) este că atât înainte cât şi după umplere toate moleculele de gaz se află în interiorul calorimetrului, în timp ce la umplerea din atmosferă după umplere punerea peretelui la container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

Implicaţia termodinamică a experimentului lui Joule este că se poate privi dilatarea în vid (împotriva presiunii exterioare $p_{ext} = 0$) 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 [46], Joules nu a observat nici o variaţie de temperatură ($\Delta T = 0$). Temperatura rămânând constantă (T = ct.), nici o cantitate de căldură nu a intrat sau a ieşit din sistem ($Q = 0$), deci şi $\Delta E = Q + W = 0$. 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 = constant, N = constant şi T = constant implică E_C = constant.

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

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



Presiunea internă (π_T) a eterului de dietil (reprezentare grafică folosind datele din [47]) la T = 298.15 K în funcție de presiunea exterioară (p_{ext})

Dacă atracțiile sunt dominante, energia internă crește când moleculele se depărtează unele de altele
Dacă repulsiile sunt dominante, energia internă scade când moleculele se depărtează unele de altele

Fig. 41. Variații ale presiunii interne (π_T) şi relația acestora cu energia internă (E)

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

Fracția din energia internă care este stocată sub acest tip de energie devine tot mai semnificativă cu micşorarea 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) şi anume la evaluarea variației în energia internă. În următorul tabel (v. Tab. 23) sunt definiți doi gradienți de importanță practică care caracterizează variația energiei interne (E) ca funcție de volum (V) şi 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. Gradienți în variația energiei interne

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

Cu ajutorul celor doi gradienți din Tab. 23 se poate cu uşurință exprima diferențiala totală a energiei (E) pe aceeaşi cale indicată de Tab. 21 (v. Tab. 24).

Variabile			$\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right\|_{z=ct} = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right\|_{y=ct} + \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right\|_{x=ct} \cdot \left.\frac{\partial y}{\partial x}\right\|_{z=ct}$	$\left.\frac{\partial f}{\partial z}\right\|_{x=ct} = \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right\|_{x=ct} \cdot \left.\frac{\partial y}{\partial z}\right\|_{x=ct}$	Ordine
z	x	y	fxz = fxy + fyx·yxz	fzx = fyx·yzx	f = E
p	T	V	fpV = fpT + fTp·TpV	fVp = fTp·TVp	6
p	V	T	fpT = fpV + fVp·VpT	fTp = fVp·VTp	5
T	p	V	fTV = fTp + fpT·pTV	fVT = fpT·pVT	2
T	V	p	fTp = fTV + fVT·VTp	fpT = fVT·VpT	4
V	p	T	fVT = fVp + fpV·pVT	fTV = fpV·pTV	1
V	T	p	fVp = fVT + fTV·TVp	fpV = fTV·TpV	3

Tab. 24. Gradienții după presiune (p), volum (V) şi 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), şi 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 = fVT·dV + fTV·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 = fTp·dT + fpT·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 = fpV·dp + fVp·dV

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

Aşa cum s-a menționat gradienții din Tab. 17 şi din Tab. 20 sunt suficienți pentru exprimarea variațiilor funcțiilor de stare. În acest sens, este astfel necesar să exprimăm pe π_T şi pe C_V în funcție de aceştia.

Dacă se porneşte de la H = E + p·V adică E = H - p·V atunci pentru E = E(p,V) şi H = H(p,V) avem dE(p,V) = dH(p,V) - p·dV - V·dp. Folosind expresia diferențialei dH(p,V) din Tab. 22 şi 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:

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

Din prima ecuație se identifică C_V care se substituie în a doua şi rezultă şi π_T:

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

Diferența între C_p şi 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) şi 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 π_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 şi C_V se obține:

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

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

Relația de exprimare a diferenței între C_p şi C_V ilustrează foarte bine semnificația gradienților μ_T şi π_T dacă se face raportarea la modelul gazului ideal:

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

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

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 π_T - 'presiune internă' şi a lui μ_T - 'volum propriu' şi 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 desfăşurare foarte mică, insuficientă pentru un transfer de căldură semnificativ. Spunem că un sistem desfăşoară 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 creşterea 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 acelaşi proces în care în absența suprafeței de separare adiabatice s-a observat o creştere de temperatură în mediu (proces exoterm), prezența suprafeței de separare adiabatice face ca creşterea de temperatură să se producă în sistem (şi astfel procesul să fie exoterm adiabatic). Idem, pentru acelaşi 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 (şi 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 şi 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 desfăşoară în sisteme închise şi/sau fără schimbări în

structura chimică se poate exprima diferențiala totală a energiei în funcție de presiune şi 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 gradienților acesteia (π_T şi C_V), presiunea (p), volumul (V) şi temperatura (T) - prin intermediul gradienților presiunii şi volumului şi 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 şi volumul sau implică existența unor cazuri particulare ale gradienților 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 şi 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 adiabatice de la o ecuație în care sunt implicate energia (E), presiunea (p), volumul (V) şi temperatura (T) la o ecuație în care sunt implicate doar presiunea (p), volumul (V) şi 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 adiabatice ale gazului ideal este ilustrată în Fig. 42.

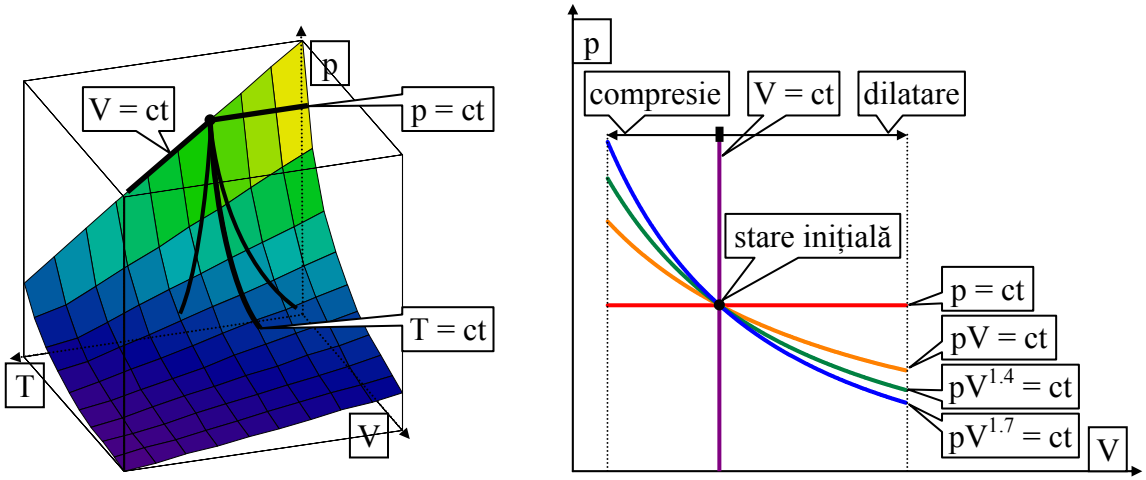


Fig. 42. Transformări adiabatice vs. izocore, izobare şi izoterme la gazul ideal

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

(V/T = ct). Izocorele (V = ct) se regăsesc pe suprafața stărilor gazului ideal la intersecția planurilor paralele cu planul axelor presiunii (V) şi temperaturii (T) şi 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 şi 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) şi volumului (V) ci între logaritmii acestora. Ceea ce se vede în diagrama presiune-volum (p-V) ca şi 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 aceleaşi coordonate de presiune şi volum (când o parte din energia necesară gazului pentru învingerea presiunii exterioare este preluată din mediu sub formă de căldură) şi 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 creştere (aria subgraficului transformării adiabatice) este totdeauna mai mare decât lucrul mecanic necesar unei transformări izoterme între aceleaşi coordonate de presiune şi volum (când o parte din energia dobândită de gaz este transferată în mediu sub formă de căldură) şi cu atât mai mare cu cât gazul se abate mai mult de la modelul gazului ideal monoatomic ($J = 3$, $\gamma = 5/3$);

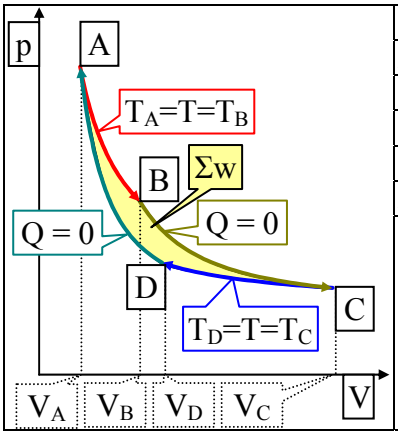
Ciclul Carnot. Scala termodinamică de temperatură

Sadi Carnot a efectuat primele studii [48] asupra unei maşini termice care ar funcționa după un ciclu format din patru etape cvasistatice (v. Fig. 43) formate din două transformări izoterme (A → B şi C → D) şi două adiabatice (B → C şi D → A). Se numeşte astfel ***ciclu Carnot***, un ciclu format din cele patru etape A → B, B → C, C → D şi D→ A şi se numeşte ***maşină Carnot*** o maşină 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) şi 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 → B şi C → D (transformările izoterme) ci doar de cantitățile de căldură transferate în aceste procese ($Q_{A \rightarrow B}$ şi $Q_{C \rightarrow D}$). Mai mult, procesul C→D nu poate fi tot adiabatic ($Q_{C \rightarrow D}$) pentru că în

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



Proces	Echilibru energetic	Observaţii
A → B (dilatare)	$Q_{A\to B} = E_B - E_A - w_{A\to B}$	$Q_{A\to B} < 0$
B → C (dilatare adiabatică)	$Q_{B\to C} = E_C - E_B - w_{B\to C}$	$Q_{B\to C} = 0$
C → D (comprimare)	$Q_{C\to D} = E_D - E_C - w_{C\to D}$	$Q_{C\to D} > 0$
D → A (comprimare adiabatică)	$Q_{D\to A} = E_D - E_A - w_{D\to A}$	$Q_{D\to A} = 0$
A → A (A → B → C → D → A)	$Q_{A\to B} + Q_{C\to D} = -\Sigma w$	$\Sigma w > 0$
$\eta \overset{def}{=} \frac{W_{efectuat}}{Q_{absorbita}} = \frac{\Sigma w}{-Q_{A\to B}} = \frac{Q_{A\to B}+Q_{C\to D}}{Q_{A\to B}} = 1+\frac{Q_{C\to D}}{Q_{A\to B}}$		$\eta < 1$ $\eta \to 1$ când $Q_{C\to D} \to 0$ şi/sau $Q_{A\to B} \to -\infty$

Fig. 43. Ciclul Carnot

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

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

Se poate însă exprima o relaţie între volume:

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

şi randamentul maşinii 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 şi s-ar obţine un ***perpetuum mobile de speţa a II-a***. Condiţia ca maşina Carnot să funcţioneze este ca $T_A > T_C$ (pentru $T_C = T_A \to \eta_{Carnot} = 0$).

Folosind ecuaţiile deduse la ciclul Carnot, pentru motorul Carnot funcţionând între două izoterme ($T_2 > T_1$), una 'sursa caldă' (T2) şi una 'sursa rece' se obţine o relaţie între scara termodinamică de temperatură şi randamentul ciclului Carnot, anume: $\eta_{Carnot}(T_1,T_2) = 1 - T_1/T_2$. Cu ajutorul acestei relaţii Kelvin a definit scara termodinamică de temperatură [50]: ***0 K este temperatura T_1 la care $\eta_{Carnot}(T_1,T_2) = 100\%$***.

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).

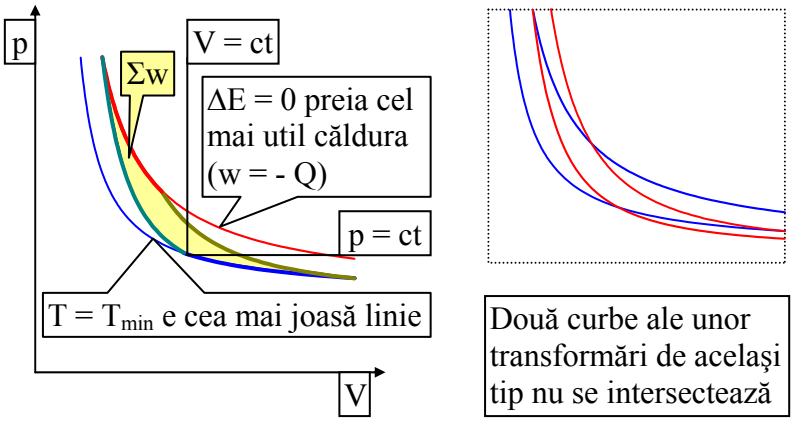


Fig. 44. Diabatele din ciclul Carnot sunt izoterme

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 diabatice ale gazului ideal nu aduc mai multă eficiență maşinii 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 lucrul mecanic util (Σw).

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

Sensul proceselor spontane. Entropia şi 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 răceşte la temperatura mediului său înconjurător, iar o reacție chimică decurge de preferință într-o anumită direcție (spre formarea anumitor produşi de reacție) într-un anumit sens (dinspre produşi 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 şi 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 şi nespontane formează obiectul ***principiului al II-lea al termodinamicii*** care postulează că un proces care absoarbe căldură de la

un rezervor şi o transformă complet în lucru nu este posibil. Dacă facem referire la demonstrația implicată la ciclul Carnot (v. Fig. 44) rezultatul este imediat, şi 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 creşterea energiei sale interne (v. Fig. 45).

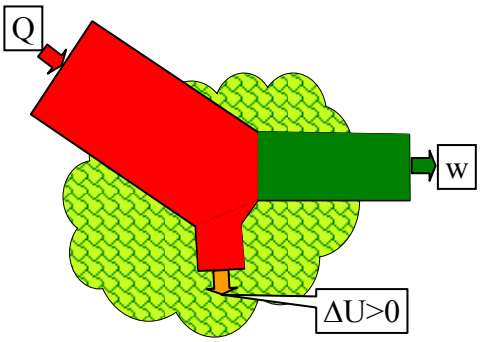


Fig. 45. Conversia căldurii în lucru mecanic este însoțită întotdeauna de o creştere a energiei interne

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

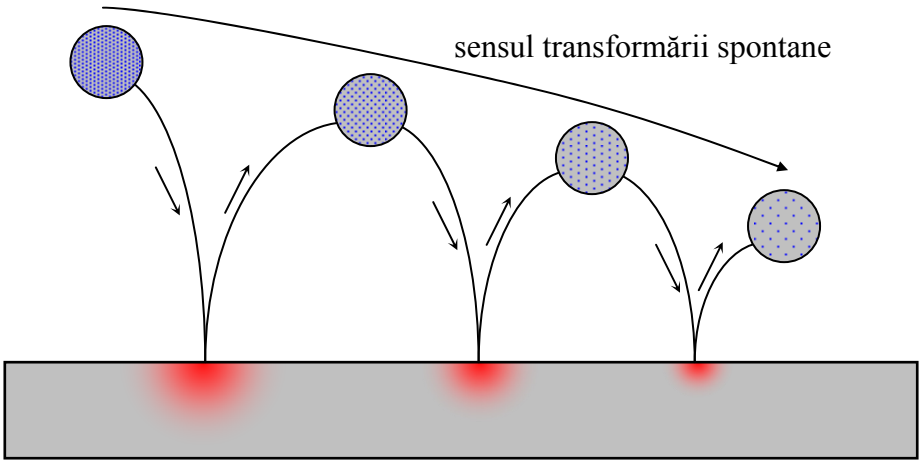


Fig. 46. Transformarea spontană a energiei unei mişcări ordonate în energie a unei mişcări dezordonate

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 creşte strict ($\Delta S_{tot} > 0$).

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

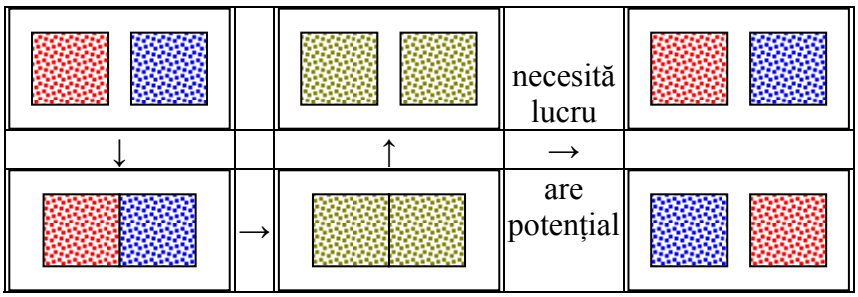


Fig. 47. Creşterea entropiei la energie constantă într-un sistem izolat

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 şi schimbul de căldură are loc ele ajung la aceeaşi 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 aceeaşi temperatură (T_3). Pentru a aduce sistemele la starea lor iniţială este necesară efectuarea unui lucru mecanic. Însă acelaşi lucru mecanic poate aduce sistemele acum în 2 stări diferite (opuse).

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

Aşa cum ilustrează Fig. 47, tendinţa naturală a sistemelor este de a-şi disipa sau distribui omogen energia.

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

S1	S2	S1S2
A B C	X Y Z	A X B X A X A Y B Y B Y A Z B Z C Z
W(S1) = 3; lnW(S1) = ln(3)	W(S2) = 3; lnW(S2) = ln(3)	W(S1S2) = 3^2; lnW(S1S2) = 2·ln(3)

Fig. 48. Entropia ansamblului este în anumite condiţii suma entropiilor părţilor constitutive

După cum rezultă şi din imaginea de mai sus se pot imagina o serie de situaţii când suma entropiilor părţilor 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 şi Z = C) şi observatorul nu poate face distincţie între S1S2 şi S2S1 (de exemplu între AB şi BA). În acelaşi timp însă, se pot imagina o serie de situaţii când aditivitatea se păstrează şi aceste situaţii pot servi la exprimarea variaţiilor de entropie din observaţii experimentale.

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

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

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

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

Dacă se introduce şi coeficientul variației energiei sistemului cu numărul de particule, prin intermediul ei se defineşte potențialul chimic (μ_N):

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

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

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

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

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

Măsurarea entropiei. Energiile Helmholtz şi Gibbs

Entropia ca funcție de stare din procese reversibile

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

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

avem nevoie de un drum în spațiul parametrilor de stare. Cunoaşterea unui drum continuu transformă diferențiale inexacte (δw, δQ) în diferențiale exacte pentru simplul motiv că existența drumului permite evaluarea valorii derivatei în orice punct şi oricare parametrizare a acestuia nu schimbă valoarea diferenței finite (v. Fig. 49).

Un drum în spațiul parametrilor de stare ca şi 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.

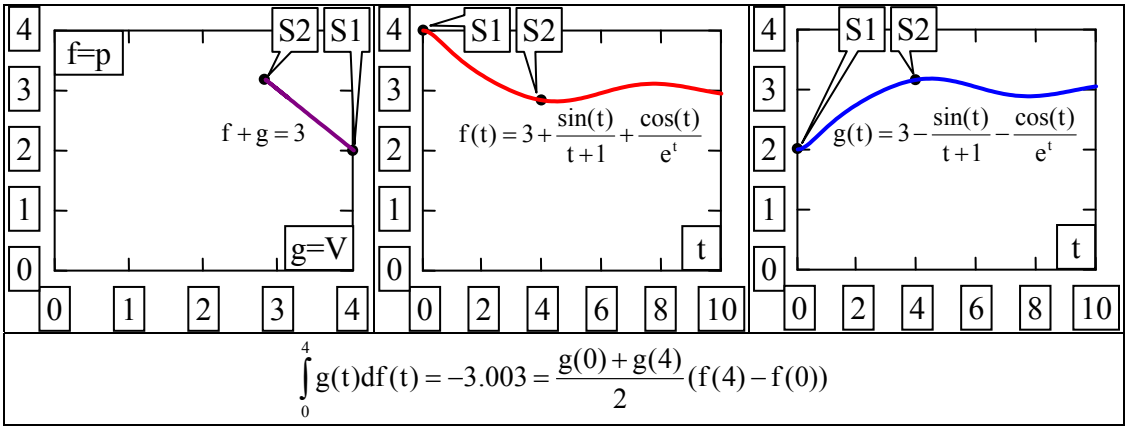


Fig. 49. Cunoaşterea drumului e suficientă pentru a evalua integrala de drum

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

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

Relația de mai sus este o relație foarte importantă care ne arată că în anumite condiții variațiile de energie internă şi de entropie sunt proporționale (şi T = ct. → ΔE = T·ΔS).

În acelaşi 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 (infinitezimală 'infinită') de temperatură (transformare adiabatică) variația de entropie e nulă (astfel încât produsul dE = T·dS să fie finit).

Astfel, două cazuri particulare sunt de importanță fundamentală în ceea ce priveşte variația de entropie: transformarea adiabatică (cu variație de entropie nulă) şi 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:

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

Un exemplu de proces reversibil este procesul ciclic (v. Fig. 30). Aşa 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 atât energia cât şi entropia sistemului a rămas neschimbată (v. Fig. 50).

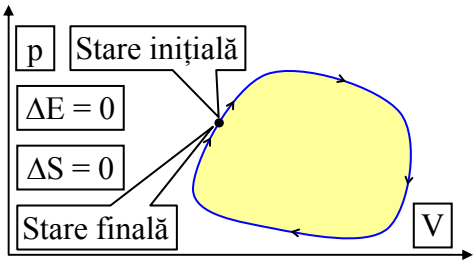


Fig. 50. Conservarea energiei şi a entropiei în urma unui proces ciclic

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

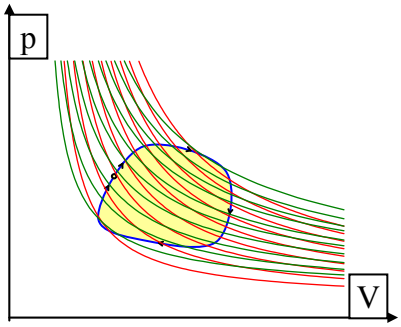


Fig. 51. Descompunerea unui proces ciclic în procese reversibile cu ajutorul ciclurilor Carnot

Se poate defini deci un proces reversibil drept procesul care poate fi descompus cu ajutorul ciclurilor Carnot şi relaţia ce exprimă variaţia de entropie din procese reversibile este astfel bine definită. Variaţia 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 variaţia finită de entropie a procesului ca sumă a variaţiilor finite din ciclurile Carnot ale descompunerii:

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

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

÷ A → B (transformare reversibilă izotermă): $S_B - S_A = Q_{A\to B}/T_A$;

÷ B → C (transformare adiabatică): $S_B = S_C$;

÷ C → D (transformare reversibilă izotermă): $S_D - S_C = Q_{D\to C}/T_C$;

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

de unde expresia randamentului maşinii Carnot devine exclusiv o funcţie de temperaturi:

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

Măsurarea entropiei

În procesele reversibile variaţiile infinitezimale ale căldurii (δQ) şi lucrului (δw) asupra unui sistem pot fi evaluate prin intermediul variaţiilor corespunzătoare din mediul înconjurător. Entropia suportă astfel o definire pe baza observaţiilor experimentale de transfer de energie sub formă de căldură în mediu: $dS_{tot} = dS + dS'$, unde dS este variaţia de entropie în sistemul observat iar dS' variaţia de entropie în mediul ce înconjoară sistemul observat şi 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 (ΔS = 0). În acest caz:

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

Se poate acum stabili o legătură între entropie şi 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 = const. este Q' = -dH, şi:

dS' = -dH/T (T = ct, p = ct, variază numărul de particule şi potențialul chimic)

O reacție puternic exotermă (la care ΔH < 0) generează o mare cantitate de entropie în mediu mai ales dacă se desfăşoară la o temperatură scăzută. O reacție endotermă reduce entropia mediului. Relația dintre variațiile de entropie în mediu şi 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 desfăşurare infinit). Cu toate acestea, considerăm o bună aproximație când variațiile (mai corect spus fluctuațiile) de temperatură sunt mult mai mici decât valoarea temperaturii înseşi (dT << T).

Am văzut că pentru un sistem în contact termic şi mecanic cu mediul său, $dS_{tot} = dS + dS'$. Evoluția tuturor proceselor în sistemul izolat format din sistemul observat şi mediul înconjurător este înspre creşterea dezordinii: $dS_{tot} \geq 0$; egalitatea $dS_{tot} = 0$ (păstrarea dezordinii totale constante) se petrece pentru procesele reversibile (S - funcție de stare) aşa încât $dS \geq -dS'$ şi:

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

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

Relația de mai sus exprimă criteriul pentru ***transformarea spontană numai prin funcții de stare (E şi 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 creştere 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, $dq_p = dH_p$ şi în consecință: $T \cdot dS_p \geq dH_p$, relație ce exprimă criteriul pentru ***transformarea spontană numai prin funcții de stare (H şi S) ale sistemului***. Pentru procese la entalpie constantă ($dH_p = 0$) sau entropie constantă ($dS_p = 0$): $dS_{H,p} \geq 0$, $dH_{S,p} \leq 0$ şi 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 creştere de entropie în mediu). Relația care defineşte 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):

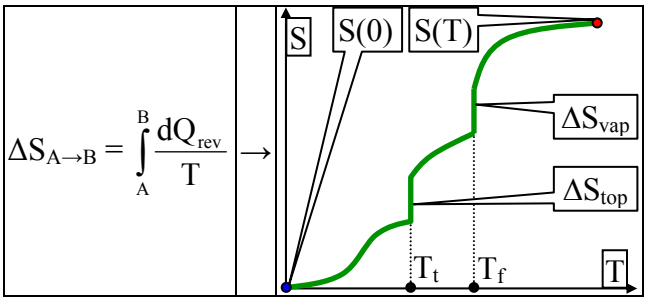


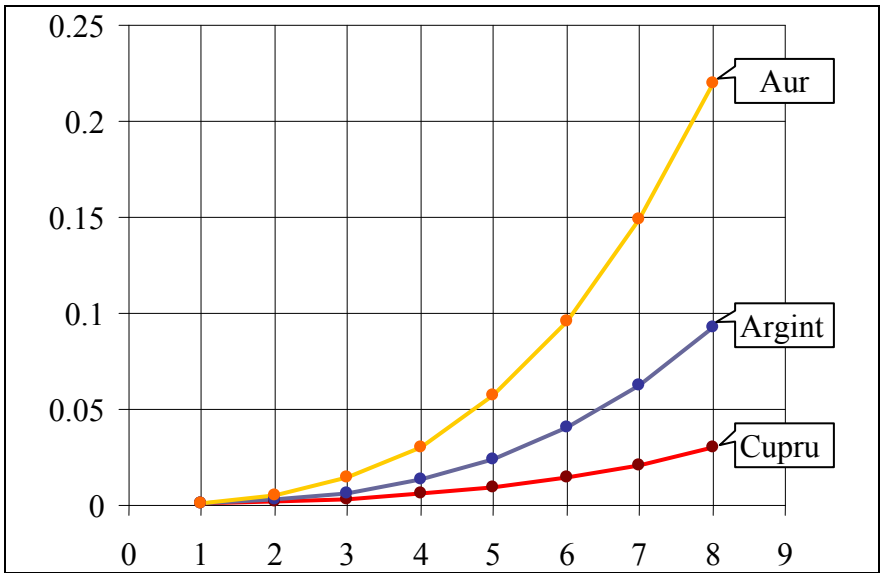
Fig. 52. Dependența de temperatură a entropiei unei substanțe

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 şi gazoasă. Aceste valori, precum şi valorile entalpiilor $\Delta_{top}H$ şi $\Delta_{vap}H$ se pot măsura calorimetric iar integralele se pot evalua numeric.

În acest sens, studii efectuate de Debye [56] 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 [57] s-a realizat analiza din graficul următor (v. Fig. 53).



Metal	$C_p = C_p(T)$, T=1..8K, în $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	Statistici (n = 8)
Aur	$(2.35\pm0.32)\cdot10^{-3}\cdot T^2 + (2.66\pm1.03)\cdot10^{3}\cdot T^3$	$r^2_{adj} = 0.827$; $p_F = 1.3\cdot10^{-6}$
Argint	$(9.99\pm1.16)\cdot10^{-4}\cdot T^2 + (1.09\pm0.37)\cdot10^{3}\cdot T^3$	$r^2_{adj} = 0.829$; $p_F = 6.4\cdot10^{-7}$
Cupru	$(3.84\pm0.17)\cdot10^{-4}\cdot T^2 + (2.08\pm0.57)\cdot10^{2}\cdot T^3$	$r^2_{adj} = 0.832$; $p_F = 1.6\cdot10^{-8}$

Fig. 53. Dependența capacității calorice la presiune constantă ($p = p_{atm}$ = 1 atm) de temperatură în aproprierea 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 şi măsoară gradul de dezordine al substanței la 0 K (unde în absența agitației termice, energia internă este stocată sub formă de energie potențială.

Energiile Helmholtz şi Gibbs

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

Mărime	Definiție	Remarci
Entropia termodinamică (entropie)	$S \overset{obs}{=} S(0) + \int_0^T \frac{dq_{rev}}{T}$	S definită pe baza transferului de căldură către sistem
Energia Helmholtz (energie liberă)	$A = E - TS$	ΔA = 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 şi Gibbs

La temperatură constantă (v. Tab. 26) $dA_T = dE_T - T \cdot dS_T$ şi $dG_T = dH_T - T \cdot dS_T$ 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 desfăşurare 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 şi volum constante (lichide, solide) şi respectiv temperatură şi presiune constante (gaze), reprezintă ***cele mai importante concluzii ale termodinamicii pentru chimie*** [58, 59].

Ecuația fundamentală a termodinamicii şi principiul al III-lea

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

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

Această ecuație se numeşte ***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, aşa 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.

Aşa 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 şi V. Exprimăm funcția de stare E în raport cu acestea, E = E(S,V) şi diferențiala totală este aceeaşi cu cea obținută pentru ecuația fundamentală a termodinamicii iar identificarea termenilor face ca (la compoziție constantă, N = const):

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

Folosind relațiile de definiție pentru energiile Gibbs şi Helmholtz (v. Tab. 26) precum şi 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 + μdN	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) şi să se exprime faptul că E este o funcție de stare prin intermediul legăturii între derivatele parțiale:

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

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

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

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

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

Dacă se calculează π_T definit în Tab. 23 şi se foloseşte relația ce leagă derivatele funcțiilor de stare din Tab. 19:

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

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 parametrii 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:

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

Ecuația de mai sus este o ecuație termodinamică de stare şi se aplică la orice substanță în orice fază. Este foarte uşor 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 mişcarea termică este înghețată şi într-un cristal perfect toate particulele sunt dispuse într-o aranjare uniformă, regulată. Absența dezordinii spațiale şi mişcării 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 ≠ 0 la T = 0, pentru o substanță, entropia sa S(T) tinde la valoarea sa minimă, aşa cum se poate observa şi din expresia entropiei pentru o substanță solidă aflată în apropierea lui 0K (v. Fig. 52 & Fig. 53):

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

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

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

adică variația de entropie care însoțeşte 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 şi dintre toate configurațiile posibile la 0K acea valoare este minimă), atunci şi 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 (şi definiția dată de Boltzmann entropiei susține această alegere), atunci orice substanță are S ≥ 0 şi S = 0 pentru substanțele perfect cristaline (inclusiv compuşii).

Potențialele Mie, Lenard-Jones şi Morse. Potențialul chimic

Aşa cum s-a remarcat (v. Fig. 23) energia internă (E) are două componente: cea cinetică (E_C) şi 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 şi implicând un număr mare de constante de parametrizare specifice substanței analizate şi 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 'rafinate' niveluri de teorie nu sunt satisfăcătoare datorită timpilor de calcul şi memoriei necesare pentru calcule foarte mari, şi nu în ultimul rând nivelului încă redus de cunoaştere 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. Aşa 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 şi 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 $\Phi_{1,2} = 0$ ε 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 $n = 12$ şi $m = 6$
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 şi 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 ($dE = TdS - pdV + \mu dN$). Aşa cum se observă expresia de variație a energiei conține potențialul chimic sub forma gradientului modificării substanței. Este însă incomod să se exprime potențialele chimice (μ) 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 (μ_N) aşa cum este el dat de Tab. 27 referă diferențiala totală a acestuia ce intră în expresia energiei interne ($\mu_N \cdot dN$) şi anume este incomod să se măsoare variațiile potențialului chimic (μ_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 defineşte potențialul chimic din observații experimentale:

$$\mu^{obs} = \mu_N \cdot N_A$$

Introducând acum această nouă relație pentru potențialul chimic ($\mu = \mu_N \cdot N_A$) în expresiile funcțiilor de stare date în Tab. 27 şi efectuând calculele se obțin o serie de expresii ale variațiilor funcțiilor de stare ce țin seama de variațiile cantităților de substanță şi/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 şi/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 parametrii de stare intensivi (presiune şi temperatură) care pot fi cel mai uşor păstrați constanți în mediul în care au loc de obicei reacțiile chimice (stare gazoasă şi stare lichidă). Astfel, rezultă expresia potențialului chimic din date experimentale:

$$\mu^{exp} = \left.\frac{\partial G}{\partial n}\right|_{\substack{p=ct \\ T=ct}}$$

Relația de mai sus arată modul în care variază energia Gibbs a unui sistem la adăugarea de substanță. Astfel, pentru o substanță pură, $G = n \cdot G_m$ ($G_m =_{def} G/n$) şi:

$$\mu = \left.\frac{\partial G}{\partial n}\right|_{\substack{p=ct \\ T=ct}} = \left.\frac{\partial (n \cdot G_m)}{\partial n}\right|_{\substack{p=ct \\ T=ct}} = \left.\frac{G_m \partial n + n \partial G_m}{\partial n}\right|_{\substack{p=ct \\ T=ct}} = G_m\Big|_{\substack{p=ct \\ T=ct}} + n\left.\frac{\partial G_m}{\partial n}\right|_{\substack{p=ct \\ T=ct}} = G_m\Big|_{\substack{p=ct \\ T=ct}} + n \cdot 0 = G_m\Big|_{\substack{p=ct \\ T=ct}}$$

adică pentru substanțele pure potențialul chimic este acelaşi cu energia molară Gibbs (G_m).

Dacă considerăm G = G(p,T) atunci (G funcție de stare):

$$dG = \left.\frac{\partial G}{\partial p}\right|_{T=ct} dp + \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{p=ct} dT \text{, şi (din } dG = -SdT + Vdp\text{): } \left.\frac{\partial G}{\partial p}\right|_{T=ct} = V \text{, } \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{p=ct} = -S$$

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***:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\Bigg|_{p=ct} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\cdot G\right)\Bigg|_{p=ct} = \frac{1}{T}\cdot\frac{\partial G}{\partial T}\Bigg|_{p=ct} + G\cdot\frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{T}\Bigg|_{p=ct} = -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T}\cdot\frac{G-H}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

Exprimând acum variația entalpiei libere şi 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:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial p}\Bigg|_{\substack{T=ct\\n=ct}} dp + \frac{\partial G}{\partial T}\Bigg|_{\substack{p=ct\\n=ct}} dT + \frac{\partial G}{\partial n}\Bigg|_{\substack{p=ct\\T=ct}} dn \overset{n=n_1+n_2}{=} \frac{\partial G}{\partial p}\Bigg|_{\substack{T=ct\\n_1=ct\\n_2=ct}} dp + \frac{\partial G}{\partial T}\Bigg|_{\substack{p=ct\\n_1=ct\\n_2=ct}} dT + \frac{\partial G}{\partial n_1}\Bigg|_{\substack{p=ct\\T=ct\\n_2=ct}} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_1}\Bigg|_{\substack{p=ct\\T=ct\\n_1=ct}} dn_2$$

Dacă se înlocuiesc valorile gradienților:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2\,,\ \mu_1 = \frac{\partial G}{\partial n_1}\Bigg|_{\substack{p=ct\\T=ct\\n_2=ct}}\,,\ \mu_2 = \frac{\partial G}{\partial n_2}\Bigg|_{\substack{p=ct\\T=ct\\n_1=ct}}$$

iar pentru un sistem cu J componenți:

$$dG = Vdp - SdT + \Sigma_{1\le j\le J}\mu_j dn_j$$

La presiune şi temperatură constante:

$$dG_{p,T} = \Sigma_{j\in J}\mu_j dn_j \text{ (pentru p = constant şi T = constant)}$$

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 şi w = 0.

(b) gazul acționează asupra presiunii atmosferice, deci $dw = -p_{atm}\cdot dV$; se poate neglija variația de volum în faza solidă şi lichidă, deci $dV = (dn)\cdot RT/p_{atm}$ unde dn numărul de moli de hidrogen. Dacă se exprimă lucrul: $dw = -p_{atm}\cdot(dn)\cdot RT/p_{atm} = -RT\cdot dn$. Reacția chimică este:

$$Fe(s) + 2HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$$

de unde rezultă numărul de moli de hidrogen: $n(H_2) = n(Fe) = 50g/(55.85g\cdot mol^{-1}) \approx 0.895$ moli H_2.

Să presupunem că temperatura în vasul deschis variază aproximativ liniar cu cantitatea de hidrogen degajată: $(T(x)-T_1)/(T_2-T_1) = x/n$ cu $T(0) = T_1 = 25°C$ şi $T(n) = T_2 = 30°C$. În acest caz lucrul efectuat este (R = 8.314 J/mol/K):

$$w = -\int_0^n RT(x)dx = -\int_0^n R\left(T_1 + \frac{x}{n}(T_2 - T_1)\right)dx = -RT_1\cdot n - \frac{R(T_2-T_1)}{n}\cdot\frac{n^2}{2} = -R\frac{T_2+T_1}{2}n \cong -2.2kJ$$

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 şi efectele se compensează, lucrul rămânând acelaşi. O a doua observație are legătură cu presupunerea liniarității 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 [70]):

$d[Fe]/dt = - k\cdot[Fe] \rightarrow d[Fe]/[Fe] = - k\cdot dt \rightarrow \ln([Fe]) = -k\cdot t + c \rightarrow [Fe] = e^{-k\cdot t+c}$; $[Fe]_0 = e^c$; $[Fe]_0-[Fe] = e^c - e^{c-k\cdot t} = e^c(1-e^{-k\cdot t})$; $[Fe]_0-[Fe] = \Delta n_{Fe}\cdot V_{aq}$; $Q_{Fe} = \Delta n_{Fe}\cdot H_r = C_{p,aq}\cdot(T-T_1) \rightarrow T = T_1 + (e^c\cdot H_r/C_{p,aq}/V_{aq})\cdot(1-e^{-k\cdot t})$ cu $T_2 \approx T_\infty = T_1 + e^c\cdot H_r/C_{p,aq}/V_{aq} \rightarrow T_t = T_1 + (T_2-T_1)\cdot(1-e^{-k\cdot t})$. $dn_{Fe,t} = -dn_{H2,t} = -d(V_{aq}\cdot e^c(1-e^{-k\cdot t})) = -d(V_{aq}\cdot e^c) + d(V_{aq}\cdot e^c\cdot e^{-k\cdot t}) \approx -V_{aq}\cdot e^c\cdot k\cdot e^{-k\cdot t}\cdot dt \rightarrow n_{H2,t} = n_\infty + V_{aq}\cdot e^c\cdot e^{-k\cdot t}$; $n(H_2, t=0) = 0 = n_\infty + V_{aq}\cdot e^c \rightarrow V_{aq}\cdot e^c = -n_\infty \rightarrow n_{H2,t} = n_\infty(1-e^{-k\cdot t})$; $n(H_2, t=\infty) = n_\infty = n \rightarrow n_{H2,t} = n(1-e^{-k\cdot t})$. Exprimând termenul $(1-e^{-k\cdot t})$ din ambele ecuații: $(T_t-T_1)/(T_2-T_1) = (1-e^{-k\cdot t}) = n_{H2,t}/n \rightarrow T_t = T_1 + (T_2-T_1)\cdot n_t/n$ 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 şi oxigen conform reacției chimice: $2H_2O \rightarrow_{electroliză} 2H_2 + O_2$. Exprimând lucrul mecanic: $dw = -p_{ext}\cdot dV$ şi presupunând că atât hidrogenul cât şi oxigenul se formează lent aşa încât se află la presiune egală cu cea exterioară: $p_{ext}\cdot dV = dn\cdot RT$, unde dn este fie variația de volum a oxigenului, fie a hidrogenului, fie suma celor două: $dn(H_2) + dn(O_2) = -dn(H_2O) - dn(H_2O)/2 = -(3/2)\cdot dn(H_2O)$. Trecând acum la diferențele finite: $\Delta n(H_2+O_2) = -(3/2)\cdot\Delta n(H_2O) = -(3/2)\cdot(0-n(H_2O)) = (3/2)\cdot(50/18)$ moli = 4.17 moli. Folosind relația stabilită la Ex.24, $w = -R\cdot n\cdot(T+T)/2 = -(8.314$ J/mol/K)·(4.17 mol)·(298 K) = -10.3 kJ.

Ex.26. O probă de 1 mol de vapori de apă este condensată reversibil. Să se calculeze creşterea de temperatură pentru acest proces considerat izolat termic. Rezolvare:

Fie un moment oarecare al condensării în care există n moli vapori şi (1-n) moli lichid. Fie $M = M(H_2O)$ masa molară a apei (18 g/mol), $\rho = \rho(H_2O)$ densitatea apei ($\rho(100°C) \approx 0.96\cdot\rho(4°C) \approx 1$ kg/dm^3) şi $p = p_{vap}$ presiunea vaporilor (considerați gaz ideal). Exprimăm volumul de lichid: $V_{liq} = m_{liq}/\rho_{H2O} = n_{H2O}\cdot M_{H2O}/\rho_{H2O} = (1-n)\cdot M/\rho$; $V_{gaz} = n_{vap}\cdot R\cdot T/p_{vap} = n\cdot R\cdot T/p$; $V = V_{liq} + V_{gaz} \rightarrow V(n) = (1-n)\cdot M/\rho + n\cdot R\cdot T/p$ şi volumul variază liniar cu cantitatea de substanță rămasă de condensat.

Densitatea apei în domeniul de temperatură [0..100] °C este aproximată foarte bine ($r^2_{adj} = 0.9999$, n = 11) de o ecuație de forma:

$$\rho = 761(\pm30) + 239(\pm20)/(1+(((T-273)/217(\pm12))^2)) \text{ [g/dm}^3\text{ la 1 atm]}$$

Condensarea unei cantități dn de vapori va produce o cantitate de căldură egală cu (reversibil): $dQ = dn\cdot\Delta H_{vap}(H_2O)$

Pe intervalul de temperatură [0..350] °C dependența $\Delta H_{vap}(H_2O)$ de temperatură este foarte bine aproximată de o funcție exponențială ($r^2_{adj} = 0.998$, 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.

$$\Delta H_{vap}(H_2O) = 49.5(\pm0.4) - 5(\pm1)\cdot e^{(T-273)/190(\pm20)} \text{ [kJ/mol]}$$

$$C_p(H_2O, liq) = 4.178(\pm0.005) + 1.4(\pm0.3)\cdot10^{-5}\cdot(T-46(\pm3)-273)^2 \text{ [J/g/K la 1 atm]}$$

$$C_p(H_2O, vap) = 1.973(\pm0.008) + 5(\pm1)\cdot10^{-6}\cdot(T-221(\pm10)-273)^2 \text{ [J/g/K la 1 atm]}$$

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 $T_{gaz} = T_{liq}$ şi $dT_{gaz} = dT_{liq}$. Făcând înlocuirile (M=18 g/mol):

$$18\cdot dn\cdot(49.5 - 5\cdot e^{(T-273)/190}) = (1-n)\cdot(4.178 + 1.4\cdot10^{-5}\cdot(T-319)^2)\cdot dT + n\cdot(1.973 + 5\cdot10^{-6}\cdot(T-494)^2)\cdot dT$$

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, aşa încât se poate recurge la o rezolvare numerică. Se defineşte un pas foarte mic pentru n (de exemplu 1/1000) şi 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:

$$(891 - 90\cdot\exp(T_i-273)/190))/1000 = [(1-n_i)\cdot(4.178 + 1.4\cdot10^{-5}\cdot(T_i-319)^2) + n_i\cdot(1.973 + 5\cdot10^{-6}\cdot(T_i-494)^2)]\cdot(T_{i+1}-T_i)$$

$$T_{i+1} = T_i + \frac{891 - 90\cdot e^{\frac{T_i-273}{190}}}{(1-n_i)(4.178+1.4\cdot10^{-5}\cdot(T_i-319)^2)+n_i\cdot(1.973+5\cdot10^{-6}\cdot(T_i-494)^2)}\cdot\frac{1}{1000}$$

Ecuația se poate implementa uşor în Excel când se obține graficul:

	A	B	C
1	i	n_i	T_i
2	0	1	373
3	=A2+1	=(1000-A3)/1000	= C2 + (891-90*EXP((C2-273)/190)) / ((1-B2)*(4.178+0.000014*(C2-319)^2) + B2*(1.973+0.000005*(C2-494)^2)) /1000

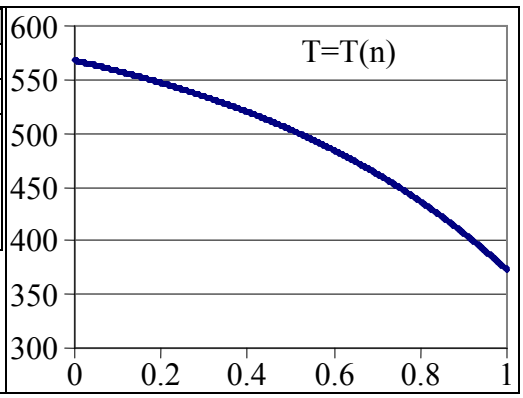


Fig. 54. Evoluția temperaturii la condensarea apei într-un sistem izolat

Este evident din reprezentarea din Fig. 54 că dacă sistemul ar fi izolat, condensarea apei s-ar putea produce doar prin creşterea presiunii. Astfel, se putea considera în ecuația calorică şi lucrul mecanic efectuat împotriva gazului -p·dV în care la rândul său variația de volum este o funcție de

presiune şi temperatură:

$$V(n) = (1-n)\cdot M/\rho + n\cdot R\cdot T/p \rightarrow dV = -M/\rho\cdot dn + (1-n)M\cdot d\rho + (dn)\cdot(RT/p) + (nR/p)\cdot dT - (nRT/p^2)\cdot dp \rightarrow$$

$$p\cdot dV = -(M/\rho)p\cdot dn + (1-n)pM\cdot d\rho + (dn)\cdot(RT) + (nR)\cdot dT - (nRT/p)\cdot dp$$

însă în acest caz evoluția sistemului este insuficient precizată, neexistând o lege după care să se varieze presiunea şi avem două grade de libertate pentru evoluția sistemului - ar trebui să ştim 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 aşteptat să aducă o creştere suplimentară a temperaturii.

Ex.27. O probă de 1 mol de vapori de apă este condensată reversibil şi izoterm. Să se exprime w, Q, ΔE şi ΔH pentru acest proces. Se dă entralpia standard de vaporizare la 100 °C: $\Delta H_{vap,\ mol}$ = 40 kJ/mol.

Rezolvare: Se presupune că procesul are loc la 100°C în atmosferă, deci şi $p = p_{atm}$ = constant. În acest caz, căldura absorbită de mediu în urma procesului de condensare este egală cu entalpia de condensare: $q(p=p_{atm}) = \Delta H_{cond} = -\Delta H_{vap} = -n\cdot\Delta H_{vap,mol} = -40$kJ. Pe parcursul condensării volumul se micşorează la presiune constantă, şi lucrul mecanic este: $w(p=p_{atm}) = -p_{atm}\cdot\Delta V$ 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 mol)·(8.314 J/mol/K)·373K/(101325 N/m^2) = 30.6 dm^3. Pentru un mol de apă la 373 K volumul este: V_2 = (1 mol)·(18 g/mol)/(958 g/dm^3) = 0.02 dm^3, neglijabil în raport cu V_1. Urmează că lucrul este: $w = -p_{atm}\cdot(V_2-V_1)$ = -(101325 N/m^2)·(30.6·10^{-3} m^3) = 3.1 kJ. Variația de energie internă rezultă din aplicarea principiului I $\Delta E = Q + w$ = -40 kJ + 3.1 kJ = -36.9 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 °C, p = 101325 N/m^2).

Rezolvare: $w = -p\cdot\Delta V$; $p\cdot\Delta V = \Delta n\cdot R\cdot(t+273)$; Δn numărul de moli de gaz degajați. Reacția chimică este: $Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + H_2O + SO_2$ deci numărul de moli de SO_2 este egal cu numărul de moli de Cu: $n(SO_2) = n(Cu)$ = 1/63.5 mol → $p\cdot\Delta V$ = (1/63.5 mol)·(8.314 J/mol/K)·(293 K) = 38.4 J → w = -38.4 J.

Ex.29. Folosind datele experimentale cu privire la densitatea mercurului pe intervalul de temperatură [-10..40] °C din [71] se poate obține dependența densității mercurului de temperatură în forma $\rho(T) = 14.31 - 2.5\cdot10^{-3}\cdot T$ [g/cm^3]. Folosind dependența capacității calorice de temperatură stabilită pentru mercur (v. Fig. 35) să se calculeze Q, w, ΔE şi ΔH pentru o dilatare de la T_1 = 173 K la T_2 = 373 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 aceeaşi. Se exprimă volumul în funcție de aceasta:

$$m = V\cdot\rho \rightarrow V = m/\rho\ ;\ \rho = \rho(T) \rightarrow V = V(T) = m/(14.31 - 2.5\cdot10^{-3}\cdot T)$$

Lucrul de expansiune la presiune constantă este:

$$dw = -p\cdot dV \rightarrow\ w = -\int_{T_1}^{T_2} pdV = -p\cdot\int_{T_1}^{T_2} dV = -p\cdot\int_{T_1}^{T_2}\frac{dV}{dT}dT = -p\cdot m\cdot\int_{T_1}^{T_2}\frac{d}{dT}\frac{1}{14.31-2.5\cdot10^{-3}\cdot T}dT\ \rightarrow$$

$$w = -p\cdot(n\cdot M)\cdot\frac{1}{14.31-2.5\cdot10^{-3}\cdot T}\Bigg|_{173}^{373} = -p\cdot n\cdot\left(200.59\,\frac{g}{mol}\right)\cdot\left(0.0027\cdot10^{-6}\,\frac{m^3}{g}\right)\rightarrow$$

$p = 101325\ N/m^2$, $n = 1$ mol $\rightarrow w = -(101325)\cdot(1)\cdot5.4\cdot10^{-7} = -0.055$ J sau $w = -0.055$ J/(mol·atm)

La presiune constantă $Q = \Delta H = n\cdot\int C_p dT$ şi:

$$Q = 1\cdot\int_{173}^{373}\frac{-129+37.1\cdot T-2.35\cdot10^{-2}\cdot T^2+1.68\cdot10^{-5}\cdot T^3}{36.3+T} = 5.53\cdot10^3\,J\ \text{ sau } Q = 5.53\ kJ/mol$$

Variația de energie internă este practic aceeaşi cu căldura primită ($w << Q$): $\Delta E = 5.53$ 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 şi 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 şi alese acele valori care fac funcția Q = Q(a, b, c, d, e) maximă când a, b, c, d şi 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		$Q=_{-807}5297^{+829}$
$4490 \le Q \le 6126$	±19	±1.5	±0.54	±0.52	±4.2	→	

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 simetrici.

Ex.30. Un gaz ideal suferă o transformare adiabatică dublându-şi volumul. Calculați variația de energie internă şi 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 $Q = 0$ şi $\Delta E = Q + w$ se simplifică la $\Delta E = w$ care scrisă diferențial este: $d(J\cdot p\cdot V/2) = -p\cdot dV$ sau $(J/2)\cdot(p\cdot dV+V\cdot dp) = -p\cdot dV \rightarrow (J+2)\cdot p\cdot dV + (J/2)\cdot V\cdot dp = 0$. Împărțind cu $2\cdot p\cdot V$: $(J+2)\cdot(dV/V) + (J)\cdot(dp/p) = 0$. Integrând: $(J+2)\cdot\ln(V) + J\cdot\ln(p) = C$, C constantă. $\rightarrow V^{J+2}\cdot p^J$ = constant $\rightarrow V_1^{J+2}\cdot p_1^J = V_2^{J+2}\cdot p_2^J$. Exprimând p_1 şi p_2 din $pV=nRT \rightarrow V_1^{J+2}\cdot(n_1RT_1/V_1)^J = V_2^{J+2}\cdot(n_2RT_2/V_2)^J \rightarrow V_1^2\cdot T_1^J = V_2^2\cdot T_2^J$. Dacă $V_2 = 2V_1$ atunci $T_1 = (\sqrt[J]{4})\cdot T_2$.

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -nR\int_{V_1}^{V_2}\frac{T}{V}dV = -nR\int_{V_1}^{V_2}\frac{V_1^{\frac{2}{J}}T_1}{V^{\frac{2}{J}}}\frac{1}{V}dV = -nRV_1^{\frac{2}{J}}T_1\int_{V_1}^{V_2}V^{-1-\frac{2}{J}}dV \overset{J<\infty}{=} -nRV_1^{\frac{2}{J}}T_1\left.\frac{V^{-\frac{2}{J}}}{-\frac{2}{J}}\right|_{V_1}^{V_2} \rightarrow$$

$$w = \frac{J}{2}nRV_1^{\frac{2}{J}}T_1(V_2^{-\frac{2}{J}} - V_1^{-\frac{2}{J}}) = \frac{J}{2}nRT_1\left(\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{2}{J}} - 1\right) = \frac{J}{2}nRT_1\left(2^{-\frac{2}{J}} - 1\right) = \frac{J}{2}nRT_1\left(\frac{1}{\sqrt[J]{4}} - 1\right) = \Delta E$$

Ex. 31. Într-un experiment (reversibil) cu un gaz la presiune constantă s-a observat o creştere de temperatură de 2 K la un transfer de căldură de 50 J per mol de gaz. Calculați numărul componentelor energiei şi capacitatea calorică la presiune constantă.

Rezolvare: Se porneşte de la: dE = dQ - pdV; H = E + pV → dH = dE + pdV + Vdp = dQ - pdV + pdV + Vdp = dQ + Vdp. La presiune constantă (dp = 0 şi) dH = dQ şi ΔH = ΔQ = 50 J/mol. În plus, pentru o cantitate de substanță constantă, H = H(p,T) şi dH = $(\partial H/\partial T)_{p=ct}\cdot dT$ + $(\partial H/\partial p)_{T=ct}\cdot dp$ şi 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 = ΔT) 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 porneşte de la E = J·p·V/2 şi H = E + p·V → H = (J+2)·p·V/2. Se exprimă variația lui H când se foloseşte 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 J/mol)/(1 mol)/(8.314 J/mol/K)/(2 K) = 3.007 → J ≈ 4.

Ex.32. O probă de 1 mol de He aflată la 273 K este dilatată adiabatic împotriva unei presiuni exterioare constante până când volumul creşte de 3 ori. Să se calculeze Q, w, ΔT, ΔE şi ΔH.

Rezolvare: procesul de dilatare nu se desfăşoară cvasistatic, adică presiunea internă a gazului nu este în mod necesar egală cu presiunea exterioară sub care se desfăşoară 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 şi 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 şi sistem, în fapt asupra peretelui de separare există două forțe (şi 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 adiabatic) 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 şi presiunea gazului din cilindru pe parcursul

transformării. În acest sens, este necesară o lege de transformare. În aproximația gazului ideal, legea de transformare este $V^{J+2}\cdot p^J$ = constant (v. Ex. 30). Să presupunem cazul limită, şi anume că pistonul este oprit când $p_{gaz} = p_{ext} \rightarrow p_1^J\cdot V_1^{J+2} = p_{ext}^J\cdot(kV_1)^{J+2}$ (unde J = 3 şi k = 3 în cazul Heliului care se dilată la triplul volumului, însă le păstrăm expresiile simbolice pentru generalitate). Urmează că $p_1^J = p_{ext}^J\cdot k^{J+2}$. Folosind $V_1^2\cdot T_1^J = V_2^2\cdot T_2^J$ (v. Ex. 30) $T_1^J = k^2\cdot T_2^J \rightarrow T_2 = (1/\sqrt[J]{k^2})\cdot T_1$ sau numeric $T_2 = (1/\sqrt[3]{9})\cdot 273\text{ K} \approx 0.48\cdot 273\text{ K} \approx 131\text{ K}$ şi $\Delta T = T_2 - T_1 = 131\text{ K} - 273\text{ K} = -142\text{ K}$. Să presupunem acum că presiunea exterioară este presiunea atmosferică $p_{ext} = p_{atm} \rightarrow p_1^J = p_{atm}^J\cdot k^{J+2}$ 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 $dH = (\partial H/\partial T)_{p=ct}\cdot dT$ întrucât doar p_{ext} este constantă. Eventual poate fi calculată din $dH = (\partial H/\partial T)_{p=ct}\cdot dT + (\partial H/\partial p)_{T=ct}\cdot dp$ însă procesul în speță nu ne ajută, neavând vreuna din diferențiale nule. În scimb, 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, $\Delta E = -p_{ext}\cdot\Delta V = -(101325\text{ N/m}^2)\cdot(3\cdot 3.59\cdot 10^{-3}\text{ m}^3 - 3.59\cdot 10^{-3}\text{ m}^3) = -727.5\text{ J}$. $\Delta H = \Delta E + nR\cdot\Delta T = (-727.5\text{ J}) + (1\text{ mol})\cdot(8.314\text{ J/mol/K})\cdot(-142\text{ K}) = (-727.5\text{ J}) + (-1180.6\text{ J}) = -1908.1\text{ J} \approx 1.91\text{ kJ}$. Presupunând pistonul de o anumită masă m şi secțiune S aflat în plan orizontal, putem obține şi 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 şi cea externă (atmosferică): $F = S\cdot(p - p_{atm})$ şi o accelerație $a = F/m = S\cdot(p - p_{atm})/m$. În acelaşi timp, presiunea şi volumul sunt legate de relația $p^J\cdot V^{J+2} = p_1^J\cdot V_1^{J+2} = p_1^J\cdot(nRT_1/p_1)^{J+2} = (nRT_1)^{J+2}/p_1^2$; $p_1^J = p_{atm}^J\cdot k^{J+2} \rightarrow p^J\cdot V^{J+2} = (nRT_1)^{J+2}/(p_{atm}^J\cdot k^{J+2})^{2/J} \rightarrow p^J = V^{-J-2}\cdot(nRT_1)^{J+2}/(p_{atm}^J\cdot k^{J+2})^{2/J}$. Introducând expresia presiunii în relația $a = S\cdot(p - p_{atm})/m$ şi exprimând volumul în forma $V = V_1 + S\cdot x$ şi accelerația $a = \partial^2x/\partial t^2$ 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 kg şi $S = 10^{-2}\text{ m}^2 \rightarrow$

$$100\cdot\ddot{x} = 53.2(4\cdot 10^{-3} + 10^{-2}\cdot x)^{-5/3} - 101325 \rightarrow \ddot{x} = 0.532(4\cdot 10^{-3} + 10^{-2}\cdot x)^{-5/3} - 1013.25$$

care la rândul său se poate rezolva pe calea ilustrată în Fig. 54. În absența disipării energiei sub formă de căldură este de aşteptat ca mişcarea să fie una oscilatorie armonică. Într-adevăr, aşa cum ilustrează figura următoare (v. Fig. 55).

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

x = x(t)	$(\partial x/\partial t) = v = v(t)$	$(\partial^2 x/\partial t^2) = a = a(t)$

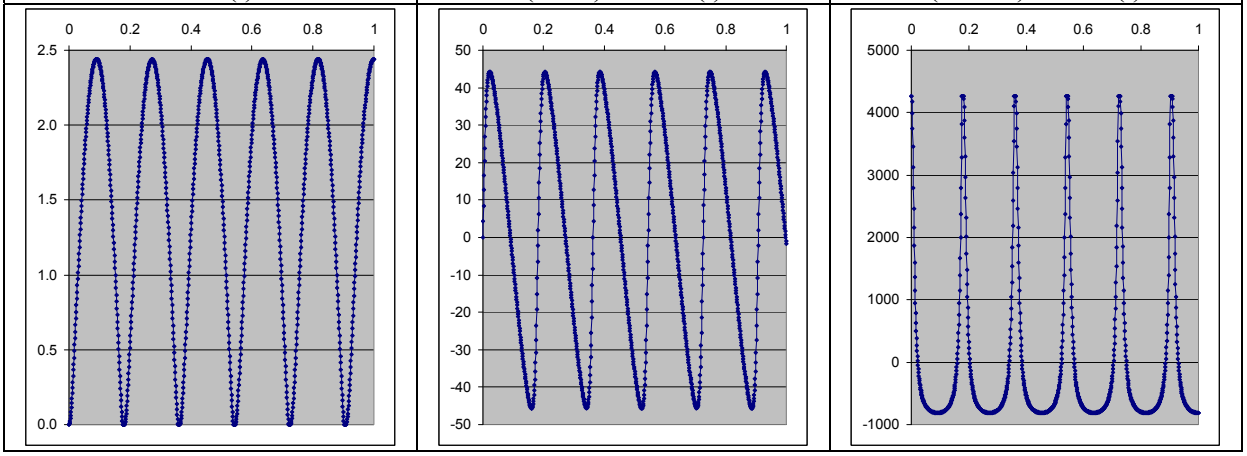


Fig. 55. Oscilațiile armonice ale pistonului în procesul adiabatic la presiune exterioară constantă

În Fig. 55 punctul în care presiunea gazului din cilindru egalează presiunea atmosferică sunt punctele în care accelerația asupra pistonului este nulă.

Ex.33. Ştiind că (v. Fig. 18) pe intervalul de temperatură [173..873] K numărul componentelor energiei interne pentru hidrogen este aproximat de relația:

$$J(T) = 4 + \frac{T}{890} + e^{32.97 - \frac{1671}{T} - 4.9 \cdot \ln(T)}$$

să se calculeze w, Q, ΔE şi ΔH 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·p·V/2 = J·n·R·T/2. Se evaluează variația de energie internă:

$$\Delta E = \int_{E_1}^{E_2} dE = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial}{\partial T} \frac{J(T) \cdot n \cdot R \cdot T}{2} dT = \frac{nR}{2} T \cdot \left(4 + \frac{T}{890} + e^{32.97 - \frac{1671}{T} - 4.9 \cdot \ln(T)} \right) \Bigg|_{T_1}^{T_2}$$

Folosirea valorilor numerice şi evaluarea numerică conduce la:

ΔE = (2 mol)·(8.314 J/mol/K)·(-3.48·10^3 K)/2 = -2.87·10^4 J. Folosind principiul I ΔE = Q + w; Q = 0 (proces adiabatic) → w = -2.87·10^4 J. Folosind definiția entalpiei H = E + p·V = (J+2)·p·V/2 = (J+2)·n·R·T/2 = E + n·R·T → ΔH = ΔE + n·R·ΔT. Evaluând numeric:

ΔH = (-2.87·10^4 J) + (2 mol)·(8.314 J/mol/K)·(-654 K) = (-2.87·10^4 J) + (-1.09·10^4 J) = -39.5 kJ.

Ex.34. Hexafluorura de molibden (MoF_6) are căldura de vaporizare ΔH_{vap} = 29 kJ/mol. Calculați Q, w, ΔH şi ΔE când 0.8 moli sunt vaporizați la 307 K şi 760 mm Hg.

Rezolvare: ΔE = Q + w; ΔH = ΔE + Δ(p·V) = Q - ∫pdV + Δ(p·V). La presiune constantă ΔH = Q - p·ΔV + p·ΔV = Q → Q = ΔH = n·$\Delta H_{vap,m}$ = (0.8 mol)·(29 kJ/mol) = 23.2 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: $w = -p_{atm}\cdot\Delta V = -p_{atm}\cdot(V-0) = -p_{atm}\cdot V = -n\cdot R\cdot T_{atm} = -(0.8\ mol)\cdot(8.314\ J/mol/K)\cdot(307\ K) \approx -2042\ J \approx -2.0\ kJ$.

Variația de energie internă este: $\Delta E = Q + w = 23.2\ kJ - 2.0\ kJ = 21.2\ kJ$.

Ex.35. Reacția tipică de ardere completă a hidrocarburilor conținând azot şi oxigen este dată de reacția: $C_aH_bN_cO_d$ (?) + $(a + {}^b/_4 - {}^d/_2)O_2$ (g) → aCO_2 (g) + ${}^b/_2H_2O$ (g/l) + ${}^c/_2N_2$ (g). Din căldurile de formare ale substanțelor să se determine căldurile de combustie şi conținutul energetic.

Rezolvare: căldurile de formare ale dioxidului de carbon şi apei la 298.15 K (25°C) şi 1 bar (10^5 N/m^2) sunt date în tabelul următor (căldurile de formare ale moleculelor homonucleare în starea de agregare naturală la condițiile standard de presiune şi temperatură este aleasă convențional 0):

Reacție de formare din elemente	Căldură molară de formare
$C\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$	$\Delta H_f(CO_2) = -393.5\ kJ/mol$
$H_2\ (g) + {}^1/_2O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (g)$	$\Delta H_f(H_2O_{(g)}) = -241.8\ kJ/mol$
$H_2\ (g) + {}^1/_2O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)$	$\Delta H_f(H_2O_{(l)}) = -285.8\ kJ/mol$
$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g)$	$\Delta H_{vap}(H_2O) = 44\ kJ/mol$

Reacția de formare din elemente pentru $C_aH_bN_cO_d$ este:

$$aC\ (s) + {}^b/_2H_2\ (g) + {}^c/_2N_2\ (g) + {}^d/_2O_2\ (g) \rightarrow C_aH_bN_cO_d\ (?)$$

astfel încât următorul tabel redă calculul bilanțului de masă pentru fiecare element:

Ecuație	Coeficient	Reacție	Căldură
1	1	$aC + {}^b/_2H_2 + {}^c/_2N_2 + {}^d/_2O_2 \rightarrow C_aH_bN_cO_d$	$\Delta H_f(C_aH_bN_cO_d)$
2	a	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_f(CO_2)$
3	${}^b/_2$	$H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O$	$\Delta H_f(H_2O)$
4	1	$C_aH_bN_cO_d + (a + {}^b/_4 - {}^d/_2)O_2 \rightarrow aCO_2 + {}^b/_2H_2O + {}^c/_2N_2$	$\Delta H_c(C_aH_bN_cO_d)$
4+1	1	$aC + {}^b/_2H_2 + {}^c/_2N_2 + {}^d/_2O_2 + (a + {}^b/_4 - {}^d/_2)O_2 \rightarrow aCO_2 + {}^b/_2H_2O + {}^c/_2N_2$	
		$\Delta H_{c/a}(C_aH_bN_cO_d) + \Delta H_f(C_aH_bN_cO_d) = a\cdot\Delta H_f(CO_2) + {}^b/_2\cdot\Delta H_f(H_2O)$	

Entalpia procesului de combustie este aşadar dată de relația:

$$\Delta H_c(C_aH_bN_cO_d) = a\cdot\Delta H_f(CO_2) + {}^b/_2\cdot\Delta H_f(H_2O) - \Delta H_f(C_aH_bN_cO_d)$$

Există două moduri de exprimare a căldurii de combustie: căldura netă de ardere, Q_a (în care apa rămâne în stare gazoasă), şi căldura brută de combustie, Q_c (în care apa este transformată la stare lichidă, starea sa naturală în condițiile de presiune şi temperatură standard). În ambele cazuri, căldura este considerată valoarea cu semn schimbat a entalpiei (căldura de combustie / ardere fiind astfel căldura eliberată în proces): $Q_a = -\Delta H_a$; $Q_c = -\Delta H_c$. Aşa cum se vede în tabelul de mai jos, există diferențe de 5-10% între cele două călduri. Continutul 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 (ΔH_f, exprimată în kJ/mol), entalpia de combustie (ΔH_c, exprimată în kJ/mol), masa molară (M, exprimată în g/mol), şi 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 (ΔH_a, exprimată în kJ/mol), şi 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	$CO + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO_2$	1	0	283.0	28.0	10.1
H_2	hidrogen	0.0	$H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O$	0	1	285.8	2.0	142.9
CH_4	metan	74.3	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	1	2	890.8	16.0	55.7
C_2H_2	acetilenă	-228.3	$C_2H_2 + {}^5/_2O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$	2	1	1301.1	26.0	50.0
C_2H_4	etilenă	-52.6	$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	2	2	1411.2	28.1	50.2
C_2H_6	etan	83.7	$C_2H_6 + {}^7/_2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	2	3	1560.7	30.1	51.9
C_3H_6	propilenă	-20.1	$C_3H_6 + {}^9/_2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	3	3	2058.0	42.1	48.9
C_3H_6	ciclopropan	-53.4	$C_3H_6 + {}^9/_2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	3	3	2091.3	42.1	49.7
C_3H_8	propan	104.5	$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	3	4	2219.2	44.1	50.3
C_4H_{10}	butan	125.4	$C_4H_{10} + {}^{13}/_2O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$	4	5	2877.6	58.1	49.5
C_5H_{12}	pentan	173.3	$C_5H_{12} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O$	5	6	3509.0	72.1	48.7
C_6H_6	benzen	-49.2	$C_6H_6 + {}^{15}/_2O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	6	3	3267.6	78.1	41.8
C_6H_{12}	ciclohexan	156.2	$C_6H_{12} + 8O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	6	6	3919.6	84.2	46.6
C_6H_{14}	hexan	198.4	$C_5H_{14} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O$	6	7	4163.2	86.2	48.3
C_7H_8	toluen	-12.6	$C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$	7	4	3910.3	92.1	42.5
C_7H_{16}	heptan	223.9	$C_7H_{16} + 15O_2 \rightarrow 7CO_2 + 8H_2O$	7	8	4817.0	100.2	48.1
$C_{10}H_8$	naftalină	-78.1	$C_{10}H_8 + 14O_2 \rightarrow 10CO_2 + 4H_2O$	10	4	5156.3	128.2	40.2
CH_3OH	metanol	239.0	$CH_4O + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	1	2	726.1	32.0	22.7
CH_3CH_2OH	etanol	277.6	$C_2H_6O + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	2	3	1366.8	46.1	29.6
$O(CH_3)_2$	dimetil eter	184.0	$C_2H_6O + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	2	3	1460.4	46.1	31.7
$CH_3(CH_2)_2OH$	propanol	302.4	$C_3H_8O + {}^9/_2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	3	4	2021.3	60.1	33.6
$O(CH_2CH_3)_2$	dietil eter	279.1	$C_4H_{10}O + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$	4	5	2723.9	74.1	36.8
C_6H_5OH	fenol	164.9	$C_6H_6O + 7O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	6	3	3053.5	94.1	32.4
$OC(CH_3)_2$	acetonă	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	$CH_2O_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	1	1	254.6	46.0	5.5
CH_3COOH	acid acetic	484.4	$C_2H_4O_2 + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	2	2	874.2	60.1	14.5
CH_3COOCH_3	acetat de metil	445.7	$C_3H_6O_2 + {}^7/_2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	3	3	1592.2	74.1	21.5
$CH_3COOC_2H_5$	acetat de etil	479.1	$C_4H_8O_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$	4	4	2238.1	88.1	25.4
$CH_3COOC_6H_5$	acid benzoic	1063.0	$C_7H_6O_2 + {}^{15}/_2O_2 \rightarrow 7CO_2 + 3H_2O$	8	4	3228.2	136.1	23.7
HCN	acid cianhidric	-135.1	$CHN + {}^5/_4O_2 \rightarrow CO_2 + {}^1/_2H_2O + {}^1/_2N_2$	1	$^1/_2$	671.5	27.0	24.9
$OC(NH_2)_2$	uree	332.4	$CH_4N_2O + {}^3/_2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + N_2$	1	2	632.7	60.1	10.5
$N(CH_3)_3$	metilamină	1381.0	$CH_5N + {}^9/_2O_2 \rightarrow CO_2 + {}^5/_2H_2O + {}^1/_2N_2$	3	$^9/_2$	1085.6	59.1	18.4
$H_2NC_6H_5$	anilină	-31.5	$C_6H_7N + {}^{31}/_2O_2 \rightarrow 6CO_2 + {}^7/_2H_2O + {}^1/_2N_2$	6	$^7/_2$	3392.8	93.1	36.4
$\Delta H_c(C_aH_bN_cO_d) = a\cdot\Delta H_f(CO_2) + {}^b/_2\cdot\Delta H_f(H_2O) - \Delta H_f(C_aH_bN_cO_d)$; $\Delta H_a = \Delta H_c - b\cdot\Delta H_{vap}(H_2O)$								

Ex.36. Următorul tabel conține valorile entalpiilor de formare, topire şi vaporizare ale unei serii de compuşi 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_6H_6	78.1	49.0	279	9.9	10.5	353	50.6 - 5.6·T/100
Toluen	C_7H_8	92.1	12.0	178	6.6	9.9	384	56.2 - 6.1·T/100
Indan	C_9H_{10}	118.2	11.7	222	8.6	11.4	450	70.8 - 7.0·T/100
Naftalină	$C_{10}H_8$	128.2	78.0	353	19.1	16.9	491	75.7 - 6.6·T/100
Acenaften	$C_{12}H_{10}$	154.2	72.0	367	21.5	18.4	551	86.3 - 6.8·T/100
Bifenil	$C_{12}H_{10}$	154.2	98.2	343	18.6	16.6	527	84.6 - 6.8·T/100
Fluorenă	$C_{13}H_{10}$	166.2	90.2	388	19.6	15.3	568	94.2 - 7.5·T/100
Difenilmetan	$C_{13}H_{12}$	168.2	97.1	298	19.0	19.0	536	91.7 - 8.0·T/100
Antracen	$C_{14}H_{10}$	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 şi apă conform reacției: $C_aH_b + (a + {}^b/_4)O_2\ (g) \rightarrow aCO_2\ (g) + {}^b/_2H_2O$. 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 desfăşoară în calorimetru apa care se formează este reținută în interior şi trece în stare lichidă înainte ca să fie observată variația de temperatură, astfel încât reacția se scrie: $C_aH_b + (a + {}^b/_4)O_2\ (g) \rightarrow aCO_2\ (g) + {}^b/_2H_2O\ (l)$ şi variația relativă (la C_aH_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:

$$\Delta H_c(C_aH_b) = a\cdot\Delta H_f(CO_2) + {}^b/_2\cdot\Delta H_f(H_2O) - \Delta H_f(C_aH_b) = -(393.5\cdot a + 285.8\cdot b/2 + \Delta H_f(C_aH_b)) \rightarrow$$

$$Q = -n(a\cdot 393.5 + b\cdot 142.9 + \Delta H_f(C_aH_b) + bRT/4) \rightarrow C = n(a\cdot 393.5 + b\cdot 142.9 + \Delta H_f(C_aH_b) + bRT/4)/\Delta T$$

Tinând cont că capacitatea calorică molară a celor mai multe metale este de aproximativ 3R = 26 J/mol/K [73] şi presupunând că calorimetrul este făcut din 2 moli de metal, atunci numărul de moli de substanță arsă care produce o anumită creştere de temperatură ΔT 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	ΔH_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 şi de formare a ionilor în soluție.

Se dau (în kJ/mol):

R1: $Ag\ (s) + ½Cl_2\ (g) \rightarrow AgCl\ (s)$; $\Delta H_f = -127.0$, $\Delta G_f = -109.8$

R2: $AgCl\ (s) + H_2O \rightarrow AgCl\ (aq)$; $\Delta H_s = -61.6$, $\Delta G_s = -54.1$

R3: $Ag\ (s) \rightarrow Ag^+\ (aq) + 1e^-$; $\Delta H_s = 105.6$, $\Delta G_s = 77.1$

R4: $½Cl_2\ (g) \rightarrow Cl^-\ (aq) - 1e^-$; $\Delta H_s = -167.2$, $\Delta G_s = -131.2$

R5: $AgCl\ (s) + H_2O\ (l) \leftrightarrow Ag^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$; $K_{SP} = [Ag^+][Cl^-] = 1.77\cdot 10^{-10}$

Rezolvare: Se scriu desfăşurat reacțiile R1-R4 de mai sus. Prin definiție, entalpia de dizolvare este entalpia asociată reacției R5. Pentru a uşura procedura de analiză, s-au numerotat şi

entalpiile asociate reacțiilor:

Reacție (R)	Reactanți	→	Produşi	ΔH	ΔG
1	Ag (s) + ½Cl_2 (g)	→	AgCl (s)	ΔH_1	ΔG_1
2	AgCl (s) + H_2O (l)	→	AgCl (aq)	ΔH_2	ΔG_2
3	Ag (s) + H_2O (l)	→	Ag^+ (aq) + $1e^-$	ΔH_3	ΔG_3
4	½Cl_2 (g) + H_2O (l)	→	Cl^- (aq) - $1e^-$	ΔH_4	ΔG_4
3 + 4	Ag (s) + ½Cl_2 (g) + H_2O (l)	→	Ag^+ (aq) + Cl^- (aq)	$\Delta H_3 + \Delta H_4$	$\Delta G_3 + \Delta G_4$
3 + 4 - 1	AgCl (s) + H_2O (l)	→	Ag^+ (aq) + Cl^- (aq)	$\Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1$	$\Delta G_3 + \Delta G_4 - \Delta G_1$
3 + 4 - 2	Ag(s)+½Cl_2(g)+AgCl(aq)	→	Ag^+(aq)+Cl^-(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^+ (aq) + Cl^- (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) + ½Cl_2 (g) + H_2O (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	→	Produşi	ΔH	ΔG
1	Ag (s) + ½Cl_2 (g)	→	AgCl (s)	ΔH_1 = -127.0	ΔG_1 = -109.8
2	AgCl (s) + H_2O (l)	→	AgCl (aq)	ΔH_2 = -61.6	ΔG_2 = -54.1
3	Ag (s) + H_2O (l)	→	Ag^+ (aq) + $1e^-$	ΔH_3 = 105.6	ΔG_3 = 77.1
4	½Cl_2 (g) + H_2O (l)	→	Cl^- (aq) - $1e^-$	ΔH_4 = -167.2	ΔG_4 = -131.2
3 + 4	Ag (s) + ½Cl_2 (g) + H_2O (l)	→	Ag^+ (aq) + Cl^- (aq)	-61.6	-54.1
3 + 4 - 1	AgCl (s) + H_2O (l)	→	Ag^+ (aq) + Cl^- (aq)	65.4	55.7
3 + 4 - 2	Ag (s) + ½Cl_2 (g) + AgCl (aq)	→	Ag^+ (aq) + Cl^- (aq) + AgCl (s)	0	0
3 + 4 - 1 - 2	AgCl (aq)	→	Ag^+ (aq) + Cl^- (aq)	127	109.8
1 + 2	Ag (s) + ½Cl_2 (g) + H_2O (l)	→	AgCl (aq)	-188	-163.9

În tabelul de mai sus se observă că $\Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_2$ şi respectiv $\Delta G_3 + \Delta G_4 = \Delta G_2$, ceea ce exprimă faptul că entalpia de formare este aceeaşi indiferent de mediul în care se desfăşoară (este intrinsecă substanțelor participante la reacție). În acest sens, de fapt în reacția R3 + R4 - R2 avem două reacții de formare opuse:

÷ AgCl (aq) → Ag^+ (aq) + Cl^- (aq)

÷ Ag (s) + ½Cl_2 (g) → AgCl (s)

În ceea ce priveşte 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, $\ln(K_{SP}) = \ln(1.77\cdot10^{-10}) = -22.455 \rightarrow \Delta G = -R\cdot T\cdot\ln(K_{SP}) = 22.455\cdot8.314\cdot298.15 = 55662$ (J/mol) ≈ 55.7 kJ/mol, în concordanță cu valoarea calculată mai sus ($\Delta G_3 + \Delta G_4 - \Delta G_1$ = 55.7 kJ/mol).

În general pentru o ecuație de disociere de forma:

$$M_mA_n\ (s) \leftrightarrow mM^{n+}\ (aq) + nA^{m-}\ (aq)$$

constanta de disociere definită ca $K_{SP} = [M^{n+}]^m\cdot[A^{m-}]^n$ se obține din $\ln(K_{SP}) = -\Delta G/(RT)$ unde ΔG este energia Gibbs a transformării [74, 75]:

$$\Delta G = m\cdot\Delta G_f(M^{n+}, aq) + n\cdot\Delta G_f(A^{m-}, aq) - \Delta G_f(M_mA_n, s)$$

Ex.38. În lucrarea [76] este dată valoarea de 714.4 kJ/mol pentru căldura de formare a diamantului (ΔH_f) în timp ce valoarea de referință este de 1.9 kJ/mol [77]. Să se explice situația

creeată şi să se calculeze căldura de combustie a diamantului ştiind 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 $C \rightarrow {}^{1}/_{n}C_n$. Dacă ne referim la "C" atunci ΔH_f("C","diamant") = 1.9 kJ/mol. Dacă în schimb ne referim la "C_n" atunci ΔH_f("C_n","diamant") = 1.9·n kJ/mol. În fapt, din această ultimă relație se poate obține valoarea lui n care să pună în acord cele două raportări, şi 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 = 2^3·47 atomi. Restul exercițiului urmează raționamentul:

÷ R1 - Combustia grafitului: C (grafit) + $O_2 \rightarrow CO_2$, ΔH_c(Grafit) = -Q_c(Grafit) = -393.5 kJ/mol

÷ R2 - Combustia diamantului: C (diamant) + $O_2 \rightarrow CO_2$, ΔH_c(Diamant) = -Q_c(Diamant) = x

÷ R3 - Formarea grafitului: C (grafit) → C (grafit), ΔH_f = 0 kJ/mol

÷ R4 - Formarea diamantului: C (grafit) → C (diamant), ΔH_f(Diamant) = 1.9 kJ/mol

÷ R1 - R2 = R4: C (grafit) + O_2 + CO_2 → C (diamant) + O_2 + CO_2, ΔH = -393.5 -x = 1.9

→ x = -393.5 kJ/mol - 1.9 kJ/mol = -395.4 kJ/mol → Q_c(Diamant) = 395.4 kJ/mol.

Ex.39. Să se determine x şi y din tabelul de mai jos.

Nr	Reacție	Entalpie (ΔH, kJ/mol)
R1	Mg (s) + ½O_2 → MgO (s)	-601.6
R2	½H_2 (g) + ½Cl_2 (g) → HCl (g)	-92.3
R3	H_2 (g) + ½O_2 (g) → H_2O (l)	-285.8
R4	HCl (g) + H_2O (l) → HCl (aq)	-167.2
R5	Mg (s) + 2HCl (aq) → $MgCl_2$ (aq) + H_2 (g)	x
R6	MgO (s) + 2HCl (aq) → $MgCl_2$ (aq) + H_2O (l)	y
R7	Mg (s) + Cl_2 (g) → $MgCl_2$ (s)	-641.8
R8	$MgCl_2$ (s) + H_2O (l) → $MgCl_2$ (aq)	-801.2

Rezolvare: Se adună şi se scad reacțiile împreună cu entalpiile până când se ajunge la rezultatul urmărit. Se poate aplica următoarea secvență:

Pas	Operație	Reacție	ΔH
P1	"R7+R8"	Mg (s) + Cl_2 (g) → $MgCl_2$ (aq)	-1443.0
P2	"R2+R4"	½H_2 (g) + ½Cl_2 (g) + H_2O (l) → HCl (aq)	-259.5
P3	"2·P2"	H_2 (g) + Cl_2 (g) + H_2O (l) → 2HCl (aq)	-519.0
P4	"P1-P3"	Mg (s) + Cl_2 (g) + 2HCl (aq) → $MgCl_2$ (aq) + H_2 (g) + Cl_2 (g) + H_2O (l)	-924.0
P4	**"P1-P3"**	**Mg (s) + 2HCl (aq) → $MgCl_2$ (aq) + H_2 (g)**	**-924.0**
P5	"P4-R1"	Mg (s) + 2HCl (aq) + MgO (s) → $MgCl_2$ (aq) + H_2 (g) + Mg(s) + ½O_2 (g)	-322.4
P5	"P4-R1"	2HCl (aq) + MgO (s) → $MgCl_2$ (aq) + H_2 (g) + ½O_2 (g)	-322.4
P6	"P5+R3"	2HCl (aq) + MgO (s) + H_2 (g) + ½O_2 (g) → $MgCl_2$ (aq) + H_2 (g) + ½O_2 (g) + H_2O (l)	-608.2
P6	**"P5+R3"**	**MgO (s) + 2HCl (aq)→ $MgCl_2$ (aq) + H_2O (l)**	**-608.2**

Ex.40. Pentru reacția $2C_6H_7N$ (s) + $31O_2$ (g) → $12CO_2$ (g) + $7H_2O$ (g) + N_2 (g), ΔH_r = -6477.6 kJ/mol. Să se calculeze ΔE_r.

Rezolvare: reacția este o reacție de ardere. Dacă H = E + p·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 $\Delta n = 12 + 7 + 1 - 31 = -11 \rightarrow \Delta E_r = (-6477.6$ kJ/mol) - (11 mol)·(8.314 J/mol/K)·(298 K) = -6477.6 kJ/mol - 27.25 kJ/mol = -6504.9 kJ/mol.

Ex.41. Pentru a calcula entalpiile (şi variațiile acestora) la presiune constantă la alte temperaturi decât temperatura standard (298 K) este utilă ecuația propusă de Shomate [78] pentru care există deja catalogate valorile constantelor implicate pentru o serie de substanțe [79]. Să se calculeze ΔH_r şi ΔE_r pentru hidrogenarea acetilenei (etinei) la etenă şi respectiv etan din entalpiile de combustie şi datele din literatură.

Rezolvare: Trebuie să se țină seama de temperaturile de fierbere pentru evaluarea variațiilor în energie. Astfel reacțiile implicate sunt:

Nr	Reacție	ΔH(298K)
R1	$C_2H_2 + {}^5/_2O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$	-1301.1
R2	$C_2H_4 + {}^6/_2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	-1411.2
R3	$C_2H_6 + {}^7/_2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	-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	$H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O$ (g)	-241.8
R9	$H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O$ (l)	-285.8

Temperaturile de fierbere ale substanțelor sunt:

Substanța	H_2	O_2	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	CO_2	H_2O	C
T_f (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 şi z la T = 298 K, caz în care R9 are prevalență în fața lui R8. Reconstrucția R4, R5 şi R6 se face pe următoarea cale:

Operație	Reacție	ΔH(298K)
R1-R2	$C_2H_2 + {}^5/_2O_2 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + H_2O + C_2H_4 + {}^6/_2O_2$	110.1
R1-R2	$C_2H_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4 + {}^1/_2O_2$	110.1
R1-R2+R9	$C_2H_2 + H_2O + H_2 + ½O_2 \rightarrow C_2H_4 + {}^1/_2O_2 + H_2O$	-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 şi entalpie pentru reacțiile R4, R5 şi R6 în funcție de temperatură. Lista temperaturilor de fierbere se simplifică la:

Substanța	H_2	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
T_f (K)	20.3	90.4	169.5	184.6

ceea 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	ΔH(298K)	Δn/n	ΔH(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). Ecuațiile 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_2H_2	298..1100; 1100..6000	http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74862&Mask=1
C_2H_4	298..1200; 1200..6000	http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74851&Mask=1
C_2H_6	C_p: 100..3000	http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74840&Mask=1
H_2	298..1000; 1000..2500; 2500..6000	http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1333740&Mask=1

Pentru a proceda unitar în analiză se va alege să se folosească domeniul de temperatură 298..1000 K şi expresiile pentru C_p. Tabelul următor redă valorile constantelor (A..E) implicate:

Substanță	A	B	C	D	E
C_2H_2	40.69	40.73	-16.18	3.670	-0.6584
C_2H_4	-6.388	184.4	-113.0	28.50	0.3155
C_2H_6	6.082	173.6	-66.92	9.089	0.1291
H_2	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 ($298\ K \le T \le 1000\ K$) 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" şi respectiv în calitate de produşi de reacție, când se obține un grafic de tipul celui din Fig. 56.

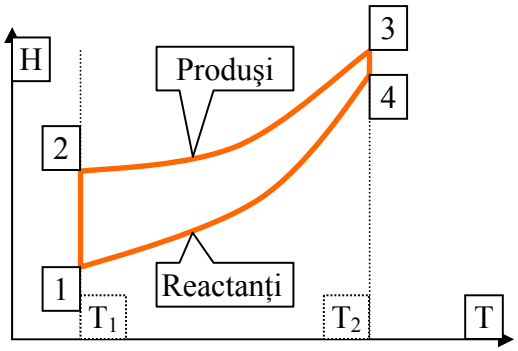


Fig. 56. Entalpia sistemului de reacție

Deoarece H este o funcție de stare (acelaşi raționament se aplică şi pentru E) atunci:

$$\oint_{1\to2\to3\to4\to1} dH = 0 \rightarrow 0 = \oint_{1\to2} dH + \oint_{2\to3} dH + \oint_{3\to4} dH + \oint_{4\to1} dH$$

Integralele de mai sus se pot evalua astfel:

$$\oint_{1\to2} dH = \Delta H_r(T_1)\,;\quad \oint_{2\to3} dH = \oint_{2\to3} \sum_{i=1}^{n_P} dH_i = \sum_{i=1}^{n_P} \oint_{2\to3} dH_i = \sum_{i=1}^{n_P} \oint_{2\to3} n_i \cdot \frac{\partial H_{i,m}}{\partial T} dT = \sum_{i=1}^{n_P} n_i \cdot \oint_{2\to3} C_{p,m}(P_i)dT$$

$$\oint_{3\to4} dH = -\oint_{4\to3} dH = -\Delta H_r(T_2)\,;\quad \oint_{4\to1} dH = -\oint_{1\to4} dH = -\oint_{1\to4} \sum_{j=1}^{n_R} dH_j = -\sum_{j=1}^{n_P} \oint_{1\to4} dH_j = -\sum_{j=1}^{n_R} n_j \cdot \oint_{1\to4} C_{p,m}(R_j)dT$$

Introducând în relația inițială:

$$0 = \Delta H_r(T_1) + \sum_{i=1}^{n_P} n_i \cdot \oint_{2\to3} C_{p,m}(P_i)dT - \Delta H_r(T_2) - \sum_{j=1}^{n_R} n_j \cdot \oint_{1\to4} C_{p,m}(R_j)dT \rightarrow$$

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \sum_{i=1}^{n_P} n_i \cdot \oint_{2\to3} C_{p,m}(P_i)dT - \sum_{j=1}^{n_R} n_j \cdot \oint_{1\to4} C_{p,m}(R_j)dT$$

Prin identificare (grafică) $T_1 = T_2 = T_1$ şi $T_3 = T_4 = T_2$ 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 numeşte relația lui Kirchhoff ([80], 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 desfăşurarea unei reacții chimice (v. Fig. 57).

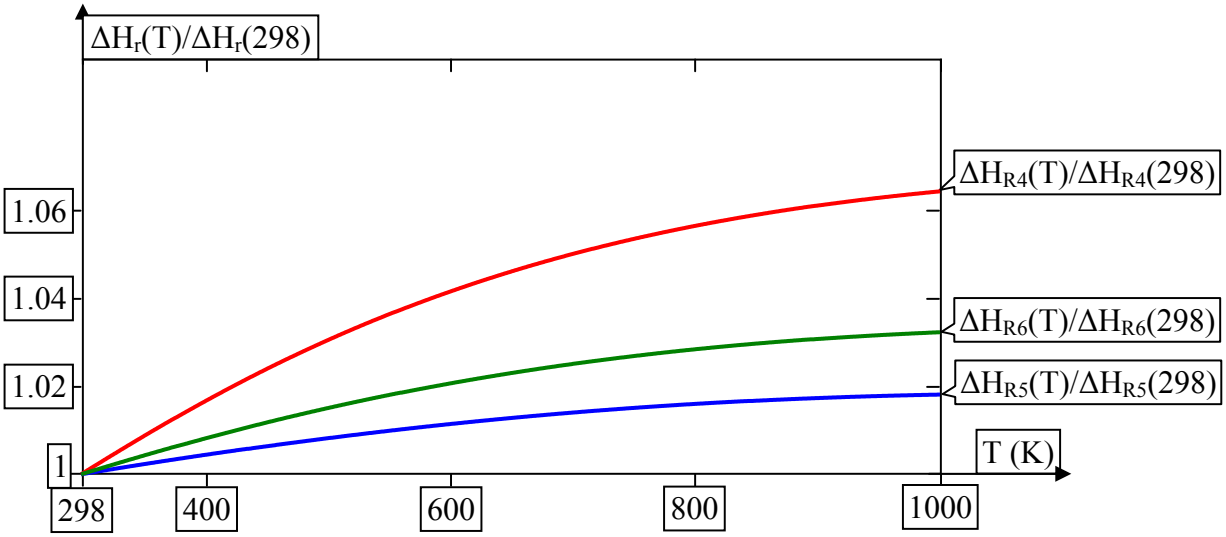


Fig. 57. Variația (relativă) a entalpiei de reacție cu temperatura

Se observă în Fig. 57 că în general este o bună aproximație entalpia de reacție în condiții stantard în raport cu entalpia de reacție la o altă temperatură dar cu substanțele aflate în aceeaşi fază (cum este cazul de față).

Aşa 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 $\Delta E_{r,m} = \Delta E_r/n$ şi $\Delta H_{r,m} = \Delta H_r/n$. Pentru reacțiile R4 şi 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 şi de 8.314 kJ la 1000 K:

Nr	Reacție	ΔH(298K)	Δn/n	ΔE(298K)	ΔH(1000K)	Δn/n	ΔE(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) → AgCl (s) + $NaNO_3$ (aq). Să se calculeze entalpia de reacție.

Rezolvare: Aşa cum este scrisă reacția chimică este o reprezentare formală a acesteia. În realitate în soluție speciile chimice implicate sunt cel puțin parțial disociate în ioni. Există o sumă de reguli cu privire la solubilitate şi disociere, există o asociere pozitivă între caracterul ionic şi gradul de disociere şi respectiv solubilitate, efectul temperaturii de asemenea este pozitiv asociat cu cele două fenomene, însă poate cel mai important fapt este că solubilitatea şi prezența anumitor ioni în soluție este afectată de prezența "ionilor comuni" şi 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" (aşa cum este ea dată). Experiența ar trebui să fie cea care să ne spună că NaCl, $AgNO_3$ şi $NaNO_3$ sunt practic aproape total disociate în apă sub formă de ioni şi reacția ar trebui rescrisă sub formă ionică: Ag^+ (aq) + Cl^- (aq) → AgCl (s). Chiar dacă însă calculele s-ar efectua pe baza reacției date, rezultatul final este acelaşi, 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 concorda aşa cum este ilustrat în următorul tabel:

Specie	ΔH_{diz} (kJ/mol)	Specie	ΔH_{diz} (kJ/mol)	Specie	ΔH_{diz} (kJ/mol)	Specie	ΔH_{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) → $\Delta H_r = -65.4$ kJ/mol.

Ex.43. Un gaz aflat la 10 atm şi 10°C a suferit un proces adiabatic în urma căruia a ajuns la 1 atm şi 0°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 desfăşura procesul adiabatic.

Dacă procesul de dilatare este 'reversibil', gazul fiind în echilibru termodinamic tot timpul, atunci transformarea urmată este şi izoentropică - gazul efectuează un lucru mecanic asupra mediului

folosindu-şi energia internă ce are ca efect modificarea (de obicei scăderea) temperaturii.

Dacă dilatarea este liberă, atunci ea este şi izoenergetică - gazul nu efectuează lucru mecanic asupra mediului şi temperatura se poate modifica de asemenea.

Dacă dilatarea are loc într-un mediu poros în condiţii de curgere staţionare (de la presiunea de intrare p_1 şi temperatura de intrare T_1 la presiunea de ieşire p_2 şi temperatura de ieşire T_2) atunci procesul este fără schimbare în energia cinetică a gazului şi procesul este izoentalpic. În acest sens putem imagina o cantitate de gaz (n) care în condiţiile (p_1, T_1) ocupă volumul V_1 şi care la intrarea în mediul poros efectuează asupra acestuia un lucru mecanic $dw_1 = p_1 \cdot dV_1 \rightarrow w_1 = p_1 \cdot V_1$. Aceeaşi 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 condiţii adiabatice (de izolare termică) $Q = 0$ şi $\Delta E = E_2 - E_1 = w = p_1 \cdot V_1 - p_2 \cdot V_2 \rightarrow E_1 + p_1 \cdot V_1 = E_2 + p_2 \cdot V_2$. Folosind definiţia entalpiei, $H = E + p \cdot V \rightarrow H_1 = H_2$.

În aceste din urmă condiţii este posibilă determinarea coeficientului Joule-Thompson, $\mu_H = (\partial T/\partial p)_{H=ct}$. Acesta rezultă din înlocuirea simplă a valorilor numerice:

$$\mu_H = \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_{H=ct} \approx \left.\frac{\Delta T}{\Delta p}\right|_{H=ct} = \frac{0-10}{1-10}\frac{K}{atm} = \frac{10}{9}\frac{K}{atm} = 1.1 \cdot 10^{-5}\frac{K}{Pa}$$

Aplicații experimentale

Obținerea oxigenului în laborator şi 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 şi temperaturi suficient de mari aproximăm gazul ca fiind unul ideal şi relația care există între parametrii de stare ai acestuia cu:

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$	$R = 8.314$ J/mol/K	(ideal)
$\rightarrow p \cdot M = \rho \cdot R \cdot T$		

În mod evident suficient de mic (la presiune) şi respectiv suficient de mare (la temperatură) depinde de compoziția chimică a gazului. De exemplu la 101325 Pa (1 atm) şi 298 K (25 °C) O_2 este în stare gazoasă, S_8 este în stare solidă în timp ce H_2O 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:

$$p = \frac{RT}{V_m}\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^{\,2}} + \ldots\right) \quad \text{(virial)}$$

în care B = B(T), C = C(T) sunt funcții de temperatură iar $V_m = V/n$ 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):

$$p = \frac{RT}{V_m}\left(1 + \frac{B}{V_m}\right) \quad \text{(virial1)}$$

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):

$B = \sum_{i=1}^{n} a_i \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)^{i-1}$	H_2: n = 3, $T_0 = 298.15$ K	$a_1 = 15.4$ $a_2 = -9.0$ $a_3 = -0.21$	(virial1.H2)

Un alt tip de aproximări îl reprezintă relațiile care implică valorile critice ale presiunii şi temperaturii. Punctul critic, caracterizat de presiune critică, temperatură critică şi volum molar critic este punctul de la care ('de la care' face referire la presiune şi temperatură) in general, nu există frontieră de fază iar în particular, pentru cazul referit aici, nu există frontieră de fază între starea lichidă şi starea gazoasă. De exemplu pentru apă dispare frontiera de fază între starea lichidă şi starea gazoasă când $T \geq T_C = 647$ K (374 °C) şi $p \geq p_C = 22.064$ MPa (218 atm).

O serie de ecuații de stare care să aproximeze evoluția gazelor reale au fost propuse,

dintre care o parte sunt redate în continuare:

÷ Modelul van der Waals [81]:

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^{\ 2}}$	$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_C^{\ 2}}{p_C}$, $b = \frac{1}{8}\frac{RT_C}{p_C}$	(Waals)
$\rightarrow \rho^3 - \rho^2 M/b + \rho M^2(RT + pb)/ab - pM^3/ab = 0$		

÷ Modelul Abel-Noble [82]:

$p = \frac{RT}{V_m - b}$	$b = \frac{1}{8}\frac{RT_C}{p_C}$	(Abel-Noble)
$\rightarrow \rho^{-1} = (RT)/(pM) + b$		

÷ Modelul Redlich-Kwong [83]:

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}}$	$a = \frac{171}{400}\frac{R^2T_C^{\ 2.5}}{p_C}$, $b = \frac{26}{300}\frac{RT_C}{p_C}$	(Redlich-Kwong)
$\rightarrow \rho^3 + \rho^2 M(RbT^{1.5} + pT^{0.5}b^2 - a)/ab + \rho RT^{1.5}M^2/ab - pM^3T^{0.5}/ab = 0$		

÷ Modelul Berthelot [84] modificat:

$p = \frac{RT}{V_m}(1 + a - ab)$	$a = \frac{9}{128}\frac{p/p_C}{T/T_C}$, $b = \frac{6}{(T/T_C)^2}$	(Berthelot)
$\rightarrow pM = \rho RT(1 + a - ab)$		

÷ Modelul Clausius [85]:

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T(V_m + c)^2}$	$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_C^{\ 3}}{p_C}$, $b = V_C - \frac{RT_C}{4p_C}$, $c = \frac{3}{8}\frac{RT_C}{p_C} - V_C$	(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]:

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m(V_m - b)} + \frac{c}{T^2V_m^{\ 3}}$	$a = 6p_CT_CV_C^{\ 2}$, $b = \frac{V_C}{4}$, $c = 4p_CT_C^{\ 2}V_C^{\ 3}$	(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 ecuațiilor 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 şi b = $3.64 \cdot 10^{-5}$.

În 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 şi compararea rezultatelor cu cele obținute din aplicarea ecuațiilor de stare ale gazelor. În acest sens se va studia descompunerea unei sări de potasiu.

Material şi metodă

Sub influența unui catalizator (în cazul de față MnO_2) are loc relativ rapid descompunerea termică a cloratului de potasiu în clorură de potasiu când se eliberează oxigen, conform ecuației reacției chimice:

$$KClO_3 \rightarrow KCl + {}^{3}/_{2}O_2\ (MnO_2,\ t°C)$$

Pentru valorile constantelor critice se poate consulta [87]. Iată o serie de valori:

Substanța	T_C (K)	p_C (MPa)	$V_{C,m}$ (cm^3/mol)
Oxigen (O_2)	154.59	5.043	73
Ozon (O_3)	261.1	5.57	89
Azot (N_2)	126.21	3.39	90
Apă (H_2O)	647.14	22.06	56
Dioxid de carbon (CO_2)	304.3	7.375	94
Dioxid de sulf (SO_2)	430.64	7.884	122
Argon (Ar)	150.87	4.898	75
Hidrogen (H_2)	32.97	1.293	65
Heliu (He)	5.19	0.227	57
Monoxid de carbon (CO)	132.86	3.494	93
Metan (CH_4)	190.56	4.599	98.6
Octan (C_8H_{18})	568.7	2.49	492

Pentru valorile coeficienților viriali [88] putem face apel la un catalog de constante fizice şi chimice, cum este CRC. Iată o serie de valori (pentru $p \cdot V_m^2 = RT(V_m + B)$; $B = \Sigma_i a_i (T_0 \cdot T^{-1} - 1)^{i-1}$, $T_0 = 273.15$ K):

Substanța	Coeficienți
Oxigen (O_2)	$a_1 = -16$; $a_2 = -62$; $a_3 = -8$; $a_4 = -3$
Dioxid de carbon (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 (CH_4)	$a_1 = -43$; $a_2 = -114$; $a_3 = -19$; $a_4 = -7$
Dioxid de sulf (SO_2)	$a_1 = -430$; $a_2 = -1193$; $a_3 = -1029$
Apă (H_2O)	$a_1 = -1158$; $a_2 = -5157$; $a_3 = -10301$; $a_4 = -10597$; $a_5 = -4415$
Heliu (He)	$a_1 = 12.44$; $a_2 = -1.25$
Amoniac (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 şi colaboratorii [89] au determinat expresiile primului şi 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 dm^3/mol şi C în $(dm^3/mol)^2$:		Oxigen
$b_1 = 0.143389$	$c_1 = 0.451336 \cdot 10^{-2}$	
$b_2 = -0.629863$	$c_2 = 0.987169 \cdot 10^{11}$	
$b_3 = -0.577814 \cdot 10^{7}$	$c_3 = -0.364928 \cdot 10^{13}$	
$b_4 = 0.695858 \cdot 10^{9}$		
$b_5 = -0.246023 \cdot 10^{11}$		

Pentru a simplifica prelucrarea datelor s-au calculat coeficienții van der Waals pentru oxigen ($a = 1.382 \cdot 10^{-5}$ dm^6/mol^2 şi $b = 0.0319$ dm^3/mol) şi ozon ($a = 3.570 \cdot 10^{-5}$ şi $b = 0.0487$).

Aparatura experimentală

Pentru desfăşurarea 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 şi 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 şi cleme de prindere pentru susținerea eprubetei (nereprezentate în Fig. 1).

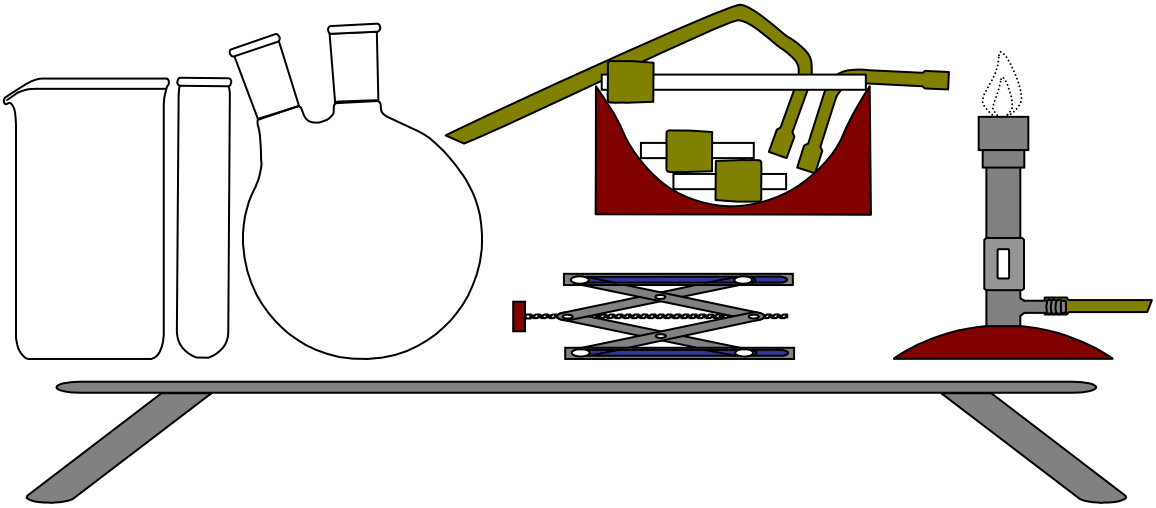


Fig. E1. Aparatura experimentală

Pe lângă aparatura ilustrată în Fig. E1 mai sunt necesare o balanță analitică, un barometru, un termometru şi un cilindru gradat, toate acestea fiind în dotarea laboratorului unde se desfăşoară experimentul.

Mod de lucru

Se asamblează aparatura experimentală ca în Fig. E2 (eprubeta este fixată cu ajutorul clemelor de fixare pe cadrul de susținere).

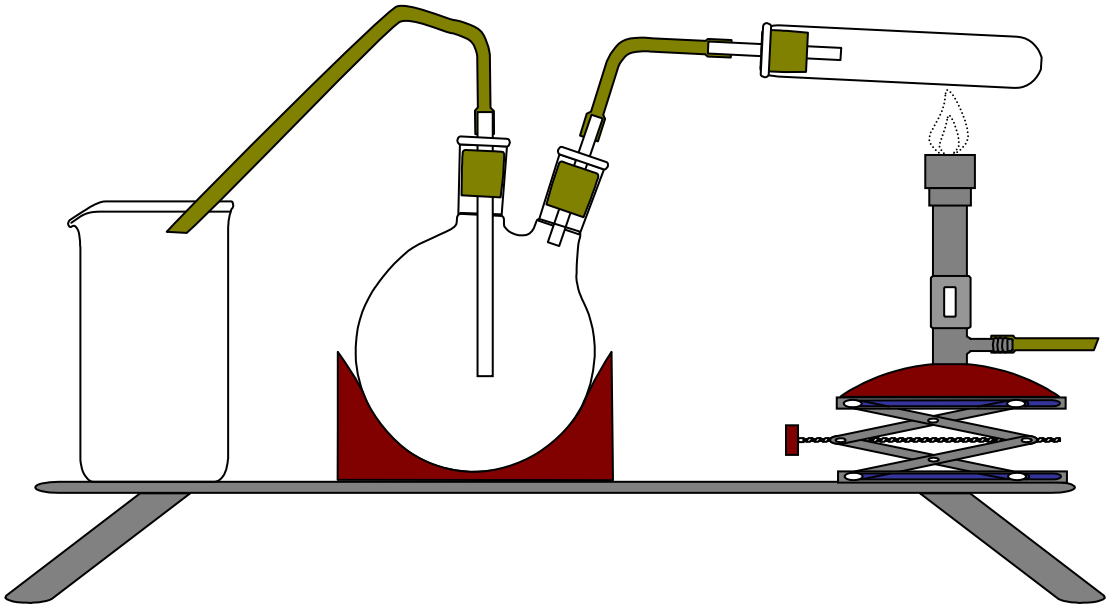


Fig. E2. Construcția experimentului pentru studiul legilor gazelor

Se parcurg următorii paşi:

÷ Se desprinde şi se cântăreşte eprubeta; se notează masa acesteia (m_1);

÷ Se introduce în eprubetă aproximativ 1g de $KClO_3$ şi sub formă de urme MnO_2 (catalizatorul); se cântăreşte 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 şi se încălzeşte porţiunea din vecinătatea probei (v. Fig. E3); se aşteaptă până când temperatura este suficient de mare pentru a se declanşa reacţia de descompunere;

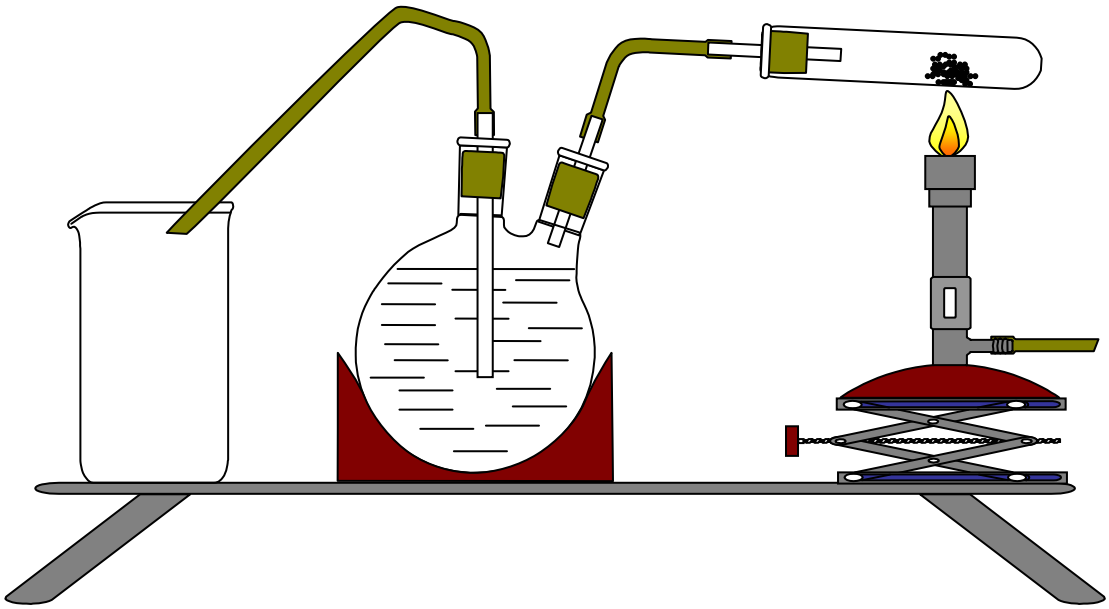


Fig. E3. Iniţierea descompunerii termice

÷ Odată atinsă temperatura de declanşare a reacţiei de descompunere, aceasta are loc rapid şi în acest moment se îndepărtează becul de gaz (v. Fig. E4);

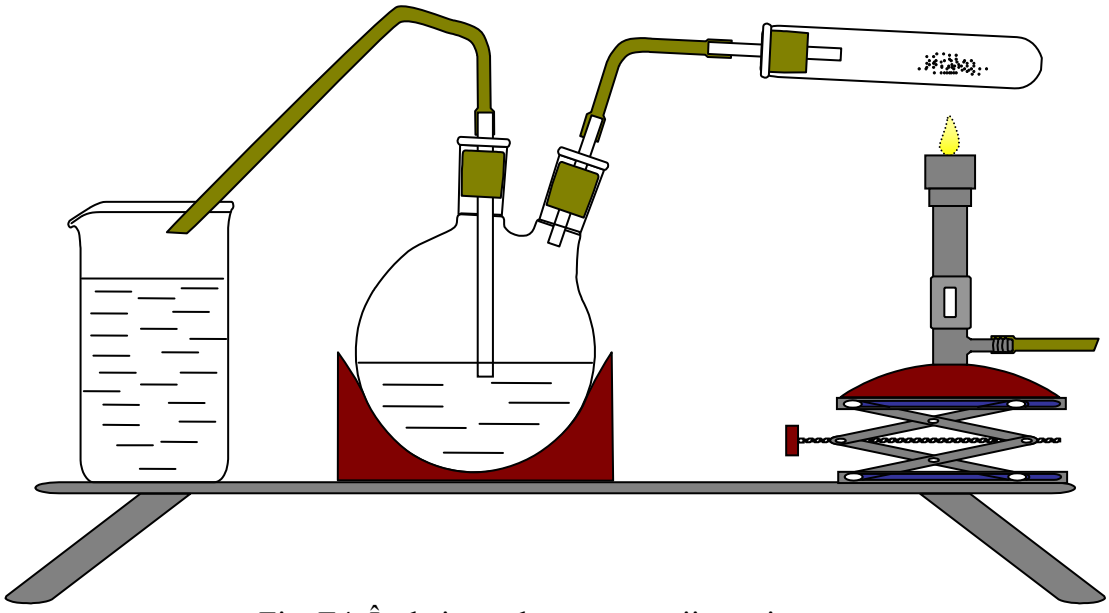


Fig. E4. Încheierea descompunerii termice

÷ Se închide gazul de la becul de gaz şi se închid şi clemele de pe furtunuri; se aşteaptă să se răcească eprubeta; se cântăreşte eprubeta; se notează masa acesteia (m_3);

÷ Se măsoară volumul de apă dezlocuită de oxigen în balonul cu fund rotund în urma reacţiei 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 bilanţul de mase în ecuaţia reacţiei chimice:

m_2-m_1		m_3-m_1		m_3-m_2	→	n
$KClO_4 + MnO_2$	→	$KCl + MnO_2$	+	$^3/_2O_2$		$n(O_2) = (m_3-m_2)/M(O_2)$; $M(O_2) = 32$ 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 reacţii posibile. Având în vedere că dacă există, abaterile de la modelul gazului ideal sunt mici, se foloseşte volumul de oxigen degajat pentru a se decide asupra reacţiei chimice care a avut loc:

$$n_1 = \frac{p_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1}$$

÷ Valorile obţinute se trec în tabel şi se notează concluzia cu privire la desfăşurarea reacţiei:

?	n_1 (mol)	$n(O_2)$ (mol)	$n(O_3)$ (mol)
Valori			
Concluzie:			

÷ Este de aşteptat 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 ecuaţii de stare ale gazelor.

Se poate observa din montajul experimental (v. Fig. E3 şi 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 consecinţă se vor folosi modelele expuse pentru a evalua abaterea între presiunea atmosferică observată (pe barometru) şi presiunea calculată (din modele). Se efectuează calculele în raport cu fiecare model şi rezultatele se trec în tabelul următor. Aşa 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 şi în dm^3	în N/m^2	în K	în J/mol/K

÷ Cu valorile de mai sus, se calculează şi se decide care eroare este cea mai mică:

Model	Formulă	Coeficienţi	Rezultat calcul
Ideal	$\varepsilon_I = p - \frac{RT}{V_m}$	-	$\varepsilon_I =$
van der Waals	$\varepsilon_{vdW} = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^{\ 2}}$	$a = 1.382 \cdot 10^5$ $(dm^3/mol)^2$ $b = 0.0319$ (dm^3/mol)	$\varepsilon_{vdW} =$
Abel-Noble	$\varepsilon_{A-N} = p - \frac{RT}{V_m - b}$	$b = 0.0319$ (dm^3/mol)	$\varepsilon_{A-N} =$
Redlich-Kwong	$\varepsilon_{R-K} = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}}$	$a = 1.741$ $(m^3/mol)^2$ $b = 2.21 \cdot 10^{-5}$ (m^3/mol)	$\varepsilon_{R-K} =$
Clausius	$\varepsilon_C = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{T(V_m + c)^2}$	$a = 21.363$ $(K \cdot (m^3/mol)^2)$ $b = 9.285 \cdot 10^{-6}$ (m^3/mol) $c = 2.257 \cdot 10^{-5}$ (m^3/mol)	$\varepsilon_C =$
Wohl	$\varepsilon_W = p - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{TV_m(V_m - b)} - \frac{c}{T^2 V_m^{\ 3}}$	$a = 24.93$ (unităţi SI) $b = 1.825 \cdot 10^{-5}$ (unităţi SI) $c = 0.188$ (unităţi 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/mol $b_1..b_5$ şi $c_1..c_3$ cf. Wagner	$\varepsilon_{V2} =$

Răspundeţi la întrebările:

÷ Care dintre modele aproximează cel mai bine observaţia experimentală?

÷ Care este magnitudinea erorii relative (%)?

Studiul difuziei în stare gazoasă şi al vitezelor moleculare

Introducere

S-au stabilit următoarele inegalităţi (v. Ex.23):

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

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 şi care este mai mică decât energia moleculelor cu viteza egală cu viteza pătratică medie.

Exprimând din toate relaţiile pe R·T ($R = k_B \cdot N_A$; $m \cdot N_A = M$):

$$RT = \frac{M s_{\hat{\varepsilon}}^{\,2}}{J-2} = \frac{M s_{\hat{s}}^{\,2}}{J-1} = \frac{M s_{\bar{s}}^{\,2}}{2\left(\Gamma((J+1)/2)/\Gamma(J/2)\right)^2} = \frac{M s_{\bar{\varepsilon}}^{\,2}}{J}$$

Pentru două gaze aflate la aceeaşi temperatură termenul $k_B \cdot T$ este acelaşi, ceea ce permite exprimarea unei relaţii între mase şi 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 proporţională cu viteza moleculelor. Pentru viteza moleculelor, avem însă aşa cum s-a arătat mai sus, mai multe statistici: viteze reale (când numărul componentelor energiei, J, este totdeauna 3) şi 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 relaţiei care leagă vitezele de difuzie şi pe această cale a proporţionalităţii între acestea şi vitezele derivate din teoria cinetico-moleculară.

Material şi metodă

Se va studia reacţia în fază gazoasă între amoniac şi acid clorhidric. Ambele aceste substanţe se află dizolvate în apă, astfel încât se pot scrie următoarele reacţii chimice:

Nr	Reacţie chimică de echilibru
R1	$HCl + H_2O \leftrightarrow Cl^- + H_3O^+$
R2	$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + HO^-$
R3	$NH_3 + HCl \leftrightarrow NH_4Cl$
R4	$NH_4^+ + Cl^- \leftrightarrow NH_4Cl$

Presupunând că la temperatură ambiantă numărul componentelor energiei se poate aproxima cu numărul gradelor de libertate, se pot calcula pătratele vitezelor virtuale (s) şi reale (v) pentru fiecare dintre posibilii reactanţi ai reacţiei de formare a clorurii de amoniu ce urmează a fi observată în experiment (reactanţii implicaţi în reacţiile R3 şi R4). Calculele sunt redate în următorul tabel (M(H) = 1.008; M(N) = 14.007; M(Cl) = 35.45 g/mol):

Specie	M	df =J	$\frac{s_{\hat{\varepsilon}}^2}{RT}=$	$\frac{s_{\hat{s}}^2}{RT}=$	$\frac{s_{\bar{s}}^2}{RT}=$	$\frac{s_{\bar{\varepsilon}}^2}{RT}=$	$\frac{v_{\hat{\varepsilon}}^2}{RT}=$	$\frac{v_{\hat{s}}^2}{RT}=$	$\frac{v_{\bar{s}}^2}{RT}=$	$\frac{v_{\bar{\varepsilon}}^2}{RT}=$
NH_3	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_4^+	18.039	6	0.2217	0.2772	0.3061	0.3326	0.1109	0.1386	0.1531	0.1663
Cl^-	36.458	3	0.0282	0.0564	0.0718	0.0846	0.0282	0.0564	0.0718	0.0846
Specie	M	df =J	$\frac{s_{\hat{\varepsilon}}}{\sqrt{RT}}=$	$\frac{s_{\hat{s}}}{\sqrt{RT}}=$	$\frac{s_{\bar{s}}}{\sqrt{RT}}=$	$\frac{s_{\bar{\varepsilon}}}{\sqrt{RT}}=$	$\frac{v_{\hat{\varepsilon}}}{\sqrt{RT}}=$	$\frac{v_{\hat{s}}}{\sqrt{RT}}=$	$\frac{v_{\bar{s}}}{\sqrt{RT}}=$	$\frac{v_{\bar{\varepsilon}}}{\sqrt{RT}}=$
NH_3	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_4^+	18.039	6	0.4709	0.5265	0.5533	0.5767	0.3330	0.3723	0.3913	0.4078
Cl^-	36.458	3	0.1679	0.2375	0.2680	0.2909	0.1679	0.2375	0.2680	0.2909
$s_{\hat{\varepsilon}}^2=\frac{J-2}{M}\cdot RT$; $s_{\hat{s}}^2=\frac{J-1}{M}\cdot RT$; $s_{\bar{s}}^2=\frac{2}{M}\left(\frac{\Gamma((J+1)/2)}{\Gamma(J/2)}\right)^2\cdot RT$; $s_{\bar{\varepsilon}}^2=\frac{J}{M}\cdot RT$; $\frac{v^2}{3}=\frac{s^2}{J}$										

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 şi astfel se poate decide care dintre vitezele moleculare sunt folosite de molecule pentru difuzie şi respectiv care molecule difuzează, cele neutre sau cele ionice. Rezultatele calculelor sunt redate în tabelul următor:

Caz	Raport de viteze (v_A/v_B)
R3 (A=NH_3, B=HCl), energii la modă ($\hat{\varepsilon}$), viteze virtuale (s)	1.689
R3 (A=NH_3, B=HCl), viteze la modă ($\hat{s}$), viteze virtuale (s)	1.636
R3 (A=NH_3, B=HCl), viteze medii ($\bar{s}$), viteze virtuale (s)	1.616
R3 (A=NH_3, B=HCl), energii medii ($\bar{\varepsilon}$), viteze virtuale (s)	1.603
R3 (A=NH_3, B=HCl), energii la modă ($\hat{\varepsilon}$), viteze reale (v)	1.542
R3 (A=NH_3, B=HCl), viteze la modă ($\hat{s}$), viteze reale (v)	1.494
R3 (A=NH_3, B=HCl), viteze medii ($\bar{s}$), viteze reale (v)	1.475
R3 (A=NH_4^+, B=Cl^-), energii medii ($\bar{\varepsilon}$), viteze reale (v)	1.463
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), energii la modă ($\hat{\varepsilon}$), viteze virtuale (s)	2.804
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), viteze la modă ($\hat{s}$), viteze virtuale (s)	2.217
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), viteze medii ($\bar{s}$), viteze virtuale (s)	2.065
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), energii medii ($\bar{\varepsilon}$), viteze virtuale (s)	1.983
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), energii la modă ($\hat{\varepsilon}$), viteze reale (v)	1.983
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), viteze la modă ($\hat{s}$), viteze reale (v)	1.568
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), viteze medii ($\bar{s}$), viteze reale (v)	1.460
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), energii medii ($\bar{\varepsilon}$), 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^-, NH_3, NH_4^+) sunt necesare un tub de sticlă lung de cel puțin 1m şi 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 şi o riglă de măsură pentru distanțe (v. Fig. E5).

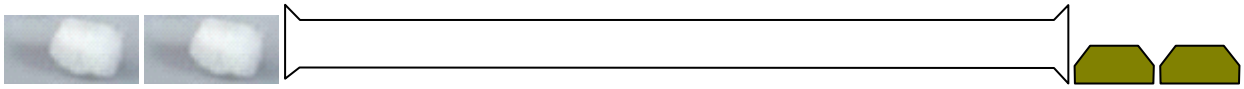


Fig. E5. Aparatura experimentală pentru studiul difuziei în stare gazoasă

Mod de lucru

Se asamblează aparatura experimentală ca în Fig. E6.

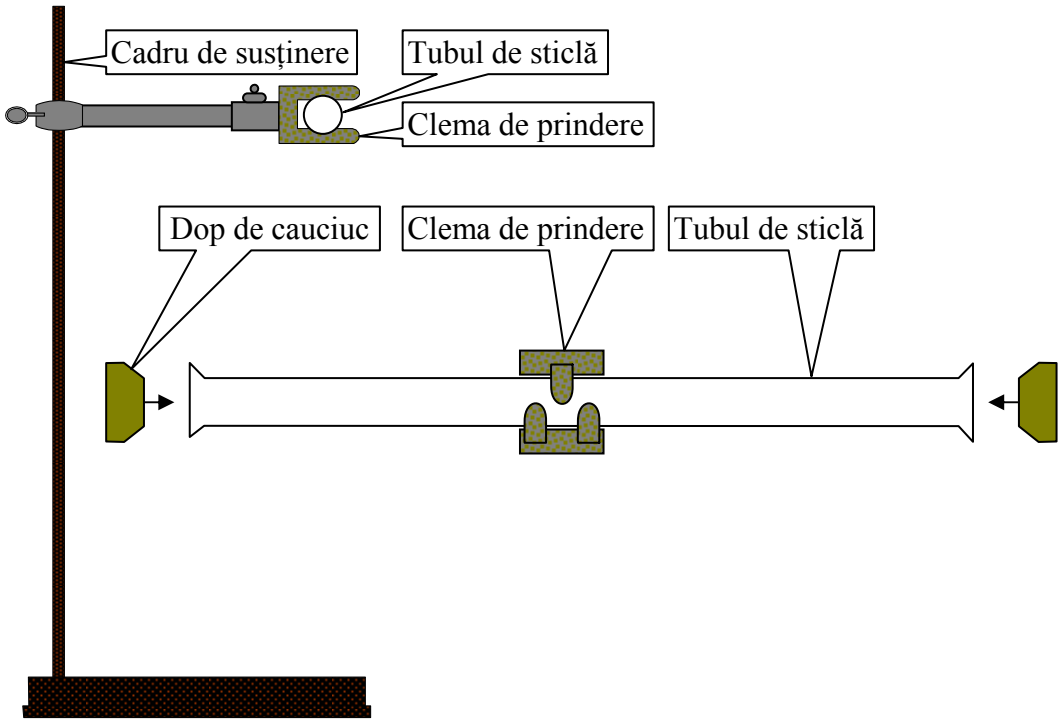


Fig. E6. Montajul experimental pentru studiul difuziei în stare gazoasă

Se parcurg următorii paşi:

÷ Se umectează un tampon de vată în soluția de acid clorhidric iar celălalt tampon în soluția de amoniac;

÷ Se introduc simultan pe o parte şi cealaltă a tubului cele două tampoane de vată, se porneşte cronometrul şi se pun dopurile de cauciuc (v. Fig. E7);

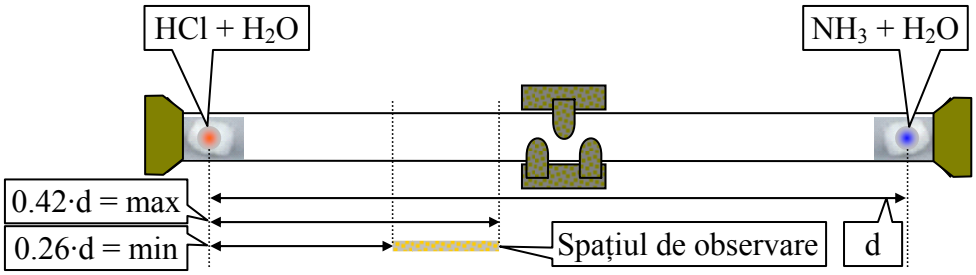


Fig. E7. Observarea formării clorurii de amoniu

÷ 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) şi timpul de difuzie (tampoanele umectate în cele

două soluții au fost introduse în acelaşi moment în tub).

÷ Se pot astfel calcula vitezele de difuzie cât şi raportul acestora. Se complectează tabelul:

Specii chimice	Distanțe (în m)	Timp (în s)	Viteze de difuzie (în m/s)	Raportul vitezelor
NH_3 sau NH_4^+	d_1 =	t_0 =	$d_1/t_0 = v_1$ =	v_1/v_2 =
HCl sau Cl^-	d_2 =		$d_2/t_0 = v_2$ =	

÷ 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 aşa 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 şi se caută cea mai mică diferență absolută:

Caz	$\frac{v_A}{v_B}$	$\frac{v_A}{v_B} - \frac{v_1}{v_2}$	$\left\lvert \frac{v_A}{v_B} - \frac{v_1}{v_2} \right\rvert$	=minim
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), energii medii ($\bar{\varepsilon}$), viteze reale (v)	1.402			?
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), viteze medii ($\bar{s}$), viteze reale (v)	1.460			?
R3 (A=NH_4^+, B=Cl^-), energii medii ($\bar{\varepsilon}$), viteze reale (v)	1.463			?
R3 (A=NH_3, B=HCl), viteze medii ($\bar{s}$), viteze reale (v)	1.475			?
R3 (A=NH_3, B=HCl), viteze la modă ($\hat{s}$), viteze reale (v)	1.494			?
R3 (A=NH_3, B=HCl), energii la modă ($\hat{\varepsilon}$), viteze reale (v)	1.542			?
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), viteze la modă ($\hat{s}$), viteze reale (v)	1.568			?
R3 (A=NH_3, B=HCl), energii medii ($\bar{\varepsilon}$), viteze virtuale (s)	1.603			?
R3 (A=NH_3, B=HCl), viteze medii ($\bar{s}$), viteze virtuale (s)	1.616			?
R3 (A=NH_3, B=HCl), viteze la modă ($\hat{s}$), viteze virtuale (s)	1.636			?
R3 (A=NH_3, B=HCl), energii la modă ($\hat{\varepsilon}$), viteze virtuale (s)	1.689			?
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), energii medii ($\bar{\varepsilon}$), viteze virtuale (s)	1.983			?
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), energii la modă ($\hat{\varepsilon}$), viteze reale (v)	1.983			?
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), viteze medii ($\bar{s}$), viteze virtuale (s)	2.065			?
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), viteze la modă ($\hat{s}$), viteze virtuale (s)	2.217			?
R4 (A=NH_4^+, B=Cl^-), energii la modă ($\hat{\varepsilon}$), viteze virtuale (s)	2.804			?

÷ Se identifică cea mai mică diferență absolută între rapoartele vitezelor şi astfel se identifică speciile chimice care au difuzat în stare gazoasă precum şi relația între vitezele moleculare şi vitezele de difuzie.

÷ Se scriu relațiile ce caracterizează modelul, şi 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) şi expresiile vitezelor moleculare pentru modelul identificat;

÷ Se calculează coeficienții de difuzie ca rapoarte între vitezele de difuzie şi vitezele moleculare: $c_1 = c(NH_3/NH_4^+) = v_1/v_A$; $c_2 = c(HCl/Cl^-) = v_2/v_B$;

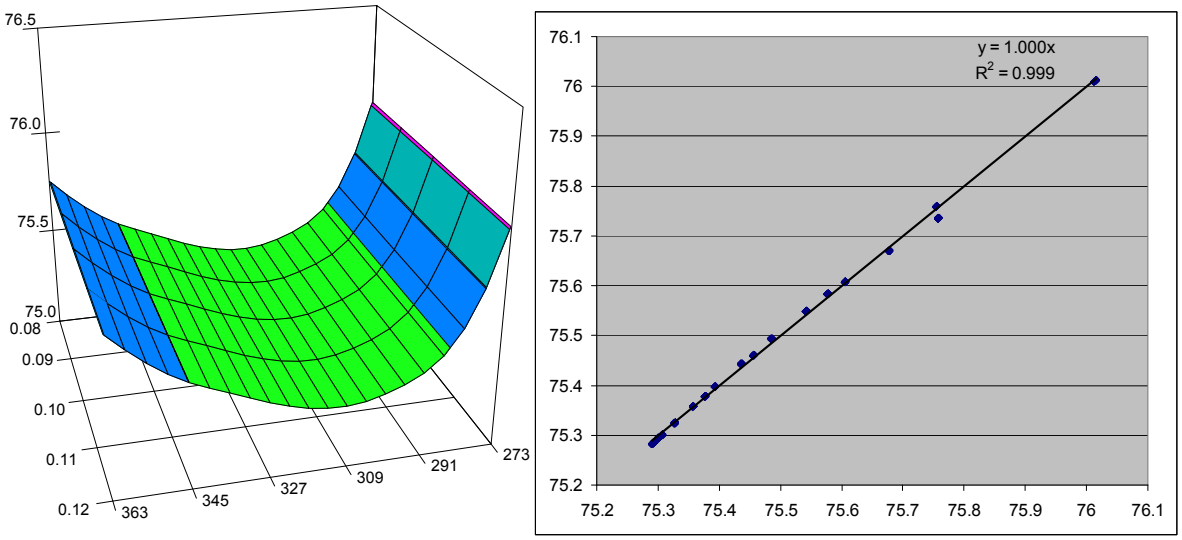
÷ Se completează tabelul:

Ecuația reacției chimice	F1: energie sau viteză	F2: real sau vitual	Coeficienți de difuzie
			c_1 =
			c_2 =

Determinarea căldurii de topire şi a capacităţii calorice în fază solidă

Introducere

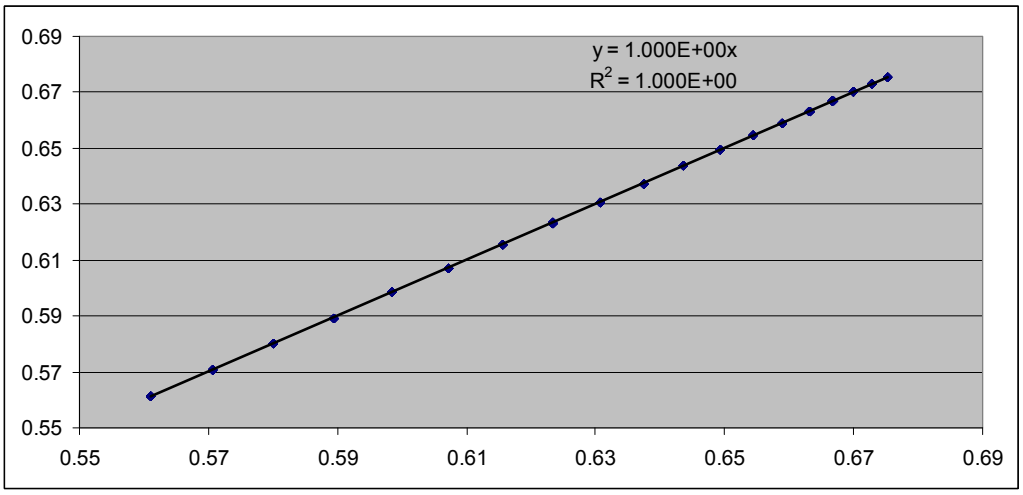
Cea mai mare parte a reacţiilor chimice au loc în prezenţa apei. Este astfel foarte important să se calibreze o instrumentaţie experimentală capabilă să măsoare transferul de căldură care are loc în urma unui proces chimic (cum este o reacţie chimică) sau fizic (cum este o dizolvare) în mediu apos. Pentru a putea opera comod cu aparatura experimentală, cel mai simplu este să apelăm la un catalog de proprietăţi fizice şi chimice (cum este [90]) şi să extragem capacitatea calorică a apei în funcţie 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 şi T = 273.16..363.16) din NIST [91] s-a obţinut graficul şi dependenţa 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 funcţie de presiune şi temperatură

Pentru analize complexe se poate utiliza şi coeficientul de conductivitate termică (v. Fig. E9).



$$ThC = \frac{0.1366 - 1.167 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2.654 \cdot 10^{-6} \cdot T^2}{T - 244.4} \cdot p + 0.4481 + \frac{0.2432}{1 + e^{-\frac{T - 277.7}{32.22}}} \quad (W/m/K)$$

Fig. E9. Conductivitatea termică a apei în funcţie de presiune şi temperatură (în aceleaşi unităţi)

În figura E8 se poate observa că expresia capacității calorice molare a apei la presiuni ambiante (p_{atm} = 0.101325 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 uşor neglija efectul presiunii cu erori mai mici de 1%:

$$C_p = \frac{-15910+62.9\cdot T+0.02\cdot T^2}{T-236.8}$$

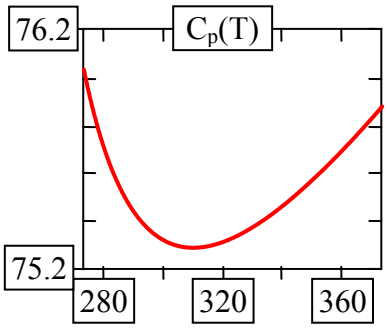


Fig. E10. Graficul dependenței $C_p(T)$ în unități SI (C_p în J/mol/K, T în K)

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 şi mai mult a dependenței cât şi 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 aşa cum a fost arătat în Fig. 36, aşa 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:

$$\rho(t) = 0.9874 + 0.01238\cdot e^{0.009632\cdot t} - 2.9\cdot t^{1.664}\ ;\ r^2_{adj} > 0.99999;\ df=455;\ SSE \approx 0.0;\ t \text{ în °C};\ \rho \text{ în g/cm}^3$$

valabilă pentru condiții de presiune atmosferică normală (101325 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 şi 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 şi 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 şi este cunoscută sub numele de "legea lui Newton a răcirii", [92,93] fiind pentru prima dată formulată de Sir Isaac Newton [94]:

$$\frac{d}{dt}\Delta T \propto -\Delta T \rightarrow \frac{d\Delta T}{\Delta T} \propto -dt \rightarrow \ln(\Delta T) \propto -t \rightarrow \Delta T = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot t} + \gamma$$

Pentru $\Delta T = T\text{-}T_{atm}$ cu $\Delta T(t=0) = \alpha + \gamma = T_1\text{-}T_{atm}$ (diferența inițială de temperatură între calorimetru şi mediul ambiant) şi $\Delta T(t=\infty) = \gamma = 0$ (diferența finală de temperatură între calorimetru şi mediul ambiant) $\rightarrow T\text{-}T_{atm} = (T_{atm}\text{-}T_1)\cdot e^{-\beta t} \rightarrow T = T_{atm} + (T_1\text{-}T_{atm})\cdot e^{-\beta t}$. În mod evident constanta β are o valoare negativă şi este cunoscută sub numele de coeficient de transfer de căldură şi pe baza acesteia a fost definită caloria. Însăşi definiția caloriei [95] 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 [96] 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 [97]:

$$P(\varepsilon_i) = e^{-\varepsilon_i/(k_B \cdot T)} \cdot Z^{-1},\ Z = \Sigma_i e^{-\varepsilon_i/(k_B \cdot T)} \rightarrow T = T_{atm} + (T_i - T_{atm}) \cdot e^{-\beta \cdot \tau}$$

Scop

O primă aplicație în sensul utilizării apei drept referință în procesele ce implică transfer de căldură este determinarea căldurii de topire şi a capacității calorice în fază solidă a apei.

Material şi 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 aceleaşi condiții de desfăşurare 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 - şi 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 şi 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 aceeaşi temperatură (t_3) şi ecuația de transfer de căldură se scrie în forma (în care t_0 este temperatura de topire a gheții):

$$Q_{m1} = \Delta H_{solid,m1} + \Delta H_{topire,m1} + \Delta H_{lichid,m1};\ Q_{m2} = \Delta H_{lichid,m2};\ Q_{m1} + Q_{m2} = 0$$

În relațiile de mai sus s-au scris variații de entalpie întrucât variația de volum din fază solidă în fază lichidă este neglijabilă şi energia cheltuită în acest proces împotriva presiunii atmosferice este neglijabilă (v. Ex.29). Dacă se exprimă acum în funcție de capacități calorice aceste variații:

$$\Delta H_{solid,m1} = m_1 \cdot C_{solid,p,s} \cdot (t_0 - t_1) = m_1 \cdot C_{solid,p,m} \cdot (t_0 - t_1)/M_1;$$

$$\Delta H_{topire,m1} = m_1 \cdot \Delta H_{topire,s} = m_1 \cdot \Delta H_{topire,m}/M_1;$$

$$\Delta H_{lichid,m1} = m_1 \cdot C_{lichid,p,s} \cdot (t_3 - t_0) = m_1 \cdot C_{lichid,p,m} \cdot (t_3 - t_0)/M_1;$$

$$\Delta H_{lichid,m2} = m_2 \cdot C_{lichid,p,s} \cdot (t_3 - t_2) = m_2 \cdot C_{lichid,p,m} \cdot (t_3 - t_2)/M_1;$$

Introducând aceste relații în expresia căldurilor ($Q_{m1} + Q_{m2} = 0$) rezultă:

$$m_1 \cdot C_{solid,p,m} \cdot (t_0 - t_1)/M_1 + m_1 \cdot \Delta H_{topire,m}/M_1 + m_1 \cdot C_{lichid,p,m} \cdot (t_3 - t_0)/M_1 + m_2 \cdot C_{lichid,p,m} \cdot (t_3 - t_2)/M_1 = 0 \rightarrow$$

$$C_{solid,p,m} \cdot (t_0 - t_1) + \Delta H_{topire,m} + C_{lichid,p,m} \cdot ((t_3 - t_0) + (m_2/m_1) \cdot (t_3 - t_2)) = 0$$

În formă integrală folosind expresia capacității calorice molare în funcție de temperatură pentru faza lichidă:

$$C_{solid,p,m} \cdot (t_0 - t_1) + \Delta H_{topire,m} = \frac{m_2}{m_1} \cdot \int_{T_3}^{T_2} \frac{-15910 + 62.9 \cdot T + 0.02 \cdot T^2}{T - 236.8} dT - \int_{T_0}^{T_3} \frac{-15910 + 62.9 \cdot T + 0.02 \cdot T^2}{T - 236.8} dT$$

Relația de mai sus arată că pentru determinarea simultană a $C_{solid,p,m}$ şi $\Delta H_{topire,m}$ este necesar şi 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 şi B) cu temperaturi ale gheții diferite, avem:

$C_{solid,p,m} \cdot (t_0 - t_{1A}) + \Delta H_{topire,m} = Q_A$; $Q_A = Q(m_{1A}, m_{2A}, T_{2A}, T_{3A})$

$C_{solid,p,m} \cdot (t_0 - t_{1B}) + \Delta H_{topire,m} = Q_B$; $Q_B = Q(m_{1B}, m_{2B}, T_{2B}, T_{3B})$

din care rezultă expresiile pentru $C_{solid,p,m}$ şi $\Delta H_{topire,m}$:

$$C_{solid,p,m} = -\frac{Q_A - Q_B}{t_A - t_B}; \ \Delta H_{topire,m} = Q_A + (Q_A - Q_B)\frac{t_0 - t_A}{t_A - t_B}$$

Aparatură experimentală

Se folosesc 1 pahar Berzelius şi un termometru.

Mod de lucru

Se parcurg următorii paşi:

÷ Se măsoară un volum de apă aproximativ egal cu dublul unui cub de gheață; se notează volumul apei (V_1);

÷ Se încălzeşte apa la o temperatură de aproximativ 40°C; se introduce în paharul Berzelius unde se află şi termometrul; se notează de aici încolo pentru 20 minute temperatura (t) şi

timpul (τ);

÷ 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 şi 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:

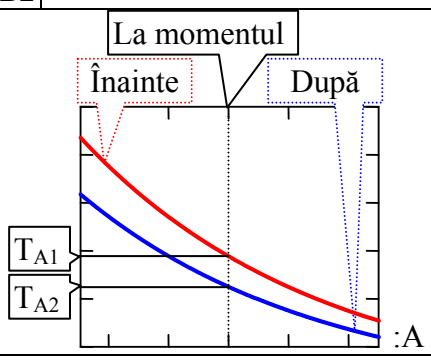
Experimentul "A"		Experimentul "B"	
V_{1A} =	V_{2A} =	V_{1B} =	V_{2B} =
Momente de timp (τ)	Temperaturi (t)	Momente de timp (τ)	Temperaturi (t)
τ_{A0} =	t_{A0} =	t_{B0} =	t_{B0} =
τ_{A1} =	t_{A1} =	t_{B1} =	t_{B1} =
...	...	...	...
τ_{An} =	t_{An} =	t_{Bn} =	t_{Bn} =

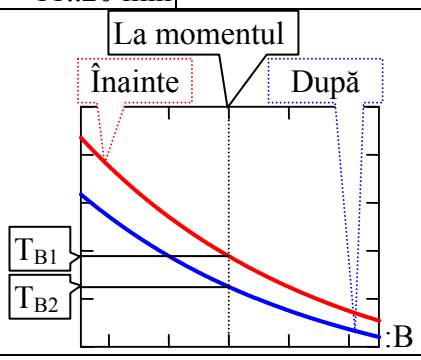
Analiza datelor

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:

Set A1	Măsurători din experimentul "A"	t = t(τ) pentru τ = 1..10 min	$T = T_{atm} + (\alpha - T_{atm}) \cdot e^{-\beta \cdot \tau}$
Set A2		t = t(τ) pentru τ = 11..20 min	
Set B1	Măsurători din experimentul "B"	t = t(τ) pentru τ = 1..10 min	
Set B2		t = t(τ) pentru τ = 11..20 min	





÷ 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 şi B caracteristice fiecărui set de date în parte), se notează valorile acestora şi se interpretează diferențele observate:

Set	Experiment	α	β	Discuție
A1	A	α_1 =	β_1 =	
A2	A	α_2 =	β_2 =	
B1	B	α_3 =	β_3 =	
B2	B	α_4 =	β_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: τ = 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:

$$f(T) = \frac{-15910 + 62.9 \cdot T + 0.02 \cdot T^2}{T - 236.8}, \quad Q(V_1, V_2, T_{E1}, T_{E2}) = \left(\frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{\rho(t_{f2})}{\rho(t_{atm})} - 1 \right) \cdot \int_{T_{E2}}^{T_{E1}} f(T)dT - \int_{273}^{T_{E2}} f(T)dT$$

unde în locul lui E1 şi al lui E2 se pune A1 şi A2 pentru experimentul A (când rezultă Q_A) şi se pune B1 şi B2 pentru experimentul B (când rezultă Q_B) şi 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 aceeaşi 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 (ΔH_{topire}) şi capacității calorice a gheții se obțin din călduri şi temperaturile de după dizolvare (t_0 = 0°C):

$$C_{solid,p,m} = \frac{Q_A - Q_B}{t_{B2} - t_{A2}}; \quad \Delta H_{topire,m} = Q_A + (Q_A - Q_B)\frac{t_{A2} - t_0}{t_{B2} - t_{A2}}$$

Determinarea transferului de căldură în soluții şi 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 şi 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 creşterea de temperatură şi transferul de căldură ce are loc în calorimetru este încălzirea electrică a calorimetrului. Însă şi aici pot apare o serie de piedici în determinarea precisă a valorilor implicate, cum ar fi pierderile în sistemul de încălzire şi 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.

Aşa cum s-a arătat mai sus, efectul presiunii este de neglijat, aşa încât pentru aceste determinări bazate pe valori cunoscute din literatură este important să se reconstruiască condițiile de experiment în ceea ce priveşte 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 desfăşurarea unui experiment la diluție infinită şi astfel trebuie să aplicăm corecții de diluție finită.

Pentru căldurile molare de dizolvare pentru o serie de electroliți, aşa cum au fost ele determinate experimental [99] au fost obținute ecuații de variație cu concentrația, şi care, oricare dintre acestea, poate servi la calibrarea calorimetrului. Determinările experimentale au fost făcute la temperatură şi presiune ambiante standard ($T = 298.15$ K; $p = 10^5$ 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 in mol de solut per kg de apă): $b = n_{solut}/m_{solvent}$. În aplicații se va folosi conversia caloriei la joule 1 cal = 4.184 J.

Substanța \ $\Delta H_{diz}(b)$	b = 0	$0 \le b \le 1$	Statistici ($b \neq 0$)
$HClO_4$	-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_3	-7954	$-7838 - 99 \cdot e^{-x/0.0635}$	r^2_{adj}>0.96; df=26; see=7.1
NH_4OH	-7290	$-8138 + x^{-0.65}$	r^2_{adj}>0.96; df=24; see=4.4
NH_3	-7290	$-8138 + 0.9 \cdot x^{-0.66}$	r^2_{adj}>0.97; df=24; see=4.9
$NaOH \cdot H_2O$	-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_3COONa	-4140	$-4145 + 370 \cdot x^{0.42}$	r^2_{adj}>0.99; df=26; see=3.4
CH_3COOK	-3665	$-3664 + 431 \cdot x^{0.49}$	r^2_{adj}>0.99; df=26; see=1.9
$KOH \cdot H_2O$	-3500	$-3514 + 225 \cdot x^{0.275}$	r^2_{adj}>0.98; df=26; see=6.4
$KOH \cdot 1.5H_2O$	-2500	$-2514 + 224 \cdot x^{0.275}$	r^2_{adj}>0.98; df=26; see=6.4
CH_3COONH_4	-570	$-524 + 491 \cdot x^{0.45}$	r^2_{adj}>0.99; df=26; see=12
CH_3COOH	-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_4I	3280	$2740 + 541 \cdot e^{-1.25 \cdot x} + 471 \cdot x^{0.53}$	r^2_{adj}>0.99; df=22; see=40
$NaNO_2$	3320	$3391 + 91 \cdot e^{-0.5 \cdot ((x-0.21)/0.08)\wedge 2} - 323 \cdot x$	r^2_{adj}>0.99; df=24; see=10^3
NH_4Cl	3533	$3060 + 472 \cdot e^{-0.35 \cdot x} + 276 \cdot x^{0.42}$	r^2_{adj}>0.99; df=24; see=12
NH_4Br	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
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	4700	$4140 + 561 \cdot e^{-0.34 \cdot x} + 511 \cdot x^{0.52}$	r^2_{adj}>0.99; df=24; see=13
$NaIO_3$	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_3	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
$NaNO_3$	4900	$3110 + 1789 \cdot e^{-0.46 \cdot x} + 297.5 \cdot x^{0.42}$	r^2_{adj}>0.99; df=24; see=20
$AgNO_3$	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_4NO_3	6140	$4335 + 1805 \cdot e^{-0.47 \cdot x} + 402 \cdot x^{0.49}$	r^2_{adj}>0.99; df=24; see=17
KNO_3	8340	$6480 + 1858 \cdot e^{-0.64 \cdot x} + 166 \cdot x^{0.32}$	r^2_{adj}>0.99; df=24; see=70
$KClO_3$	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
$KMnO_4$	10410	$9697 + 728 \cdot e^{-\lvert x-0.007 \rvert/0.5}$	r^2_{adj}>0.99; df=21; see=82
$KClO_4$	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 molală finală

Scop

Desfăşurarea procedurii experimentale de calibrare a calorimetrului şi de determinare a constantei acestuia de transfer de căldură din valori cunoscute ale căldurilor de dizolvare.

Material şi 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).

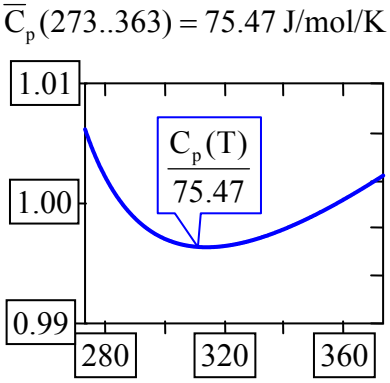


Fig. E12. Variația capacității calorice a apei în raport cu valoarea sa medie

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 aşa cum o arată graficul din Fig. E12 este cea mai defavorabilă alegere, capacitatea calorică a apei atingându-şi un minim în jurul temperaturii medii din acest domeniu de temperatură ((C_p(310K)) = min. = 75.29 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 şi 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 şi 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"):

$$\frac{d}{dt}\Delta T \propto -\Delta T \rightarrow \frac{d\Delta T}{\Delta T} \propto -dt \rightarrow \ln(\Delta T) \propto -t \rightarrow \Delta T = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot t} + \gamma \rightarrow T = T_{atm} + (T_1 - T_{atm}) \cdot e^{-\beta t}$$

În studiul proceselor de transfer de căldură [100] se folosesc 3 coeficienți şi ceea ce Newton a stabilit este o lege empirică de variație care nu ține seama de tipul de material şi dimensiuni:

÷ Conductivitatea termică, care este coeficientul de proporționalitate între variația în timp a căldurii transferate şi 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) şi grosime (w) date când stratul delimitează o diferență de temperatură de 1 K (dacă g este conductanța termică atunci g = k·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 şi cel final al procesului de dizolvare, ecuația de dizolvare poate fi scrisă în forma:

$$z(R{\cdot}xH_2O) + yH_2O \rightarrow zR{\cdot}(x+y/z)H_2O$$

Pentru o masă m_1 de solut ($R{\cdot}xH_2O$) şi o masă m_2 de solvent ($y{\cdot}H_2O$), ambele exprimate în grame, valorile lui x, y şi 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 şi z: întreaga apă introdusă în calorimetru participă la dizolvare; astfel coeficienții y şi 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 molală, 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 şi cele de solvent la sfârşitul dizolvării este, conform ecuației reacției de dizolvare, (x+y/z) la 1:

$$r = r_{H_2O:R} = x + \frac{y}{z} = x + \frac{m_2/18}{m_1/(18\cdot x + M(R))} = x + \frac{m_2}{m_1}\cdot\frac{18\cdot x + M(R)}{18} = x + \frac{m_2}{m_1}\cdot(x + \frac{M(R)}{18})$$

În mod evident, relația între concentrația molală şi 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:

$$\rho(t) = 0.9874 + 0.01238\cdot e^{0.009632\cdot t} - 2.9\cdot t^{1.664}\ ;\ r^2_{adj} > 0.99999;\ df{=}455;\ SSE \approx 0.0;\ t \text{ în } °C;\ \rho \text{ în } g/cm^3$$

valabilă pentru condiții de presiune atmosferică normală (101325 N/m^2) dar care poate fi folosită cu bună aproximație pentru presiunea din laborator.

Aparatură experimentală

Se foloseşte un calorimetru obişnuit, fără sistem de încălzire şi 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) şi un cronometru.

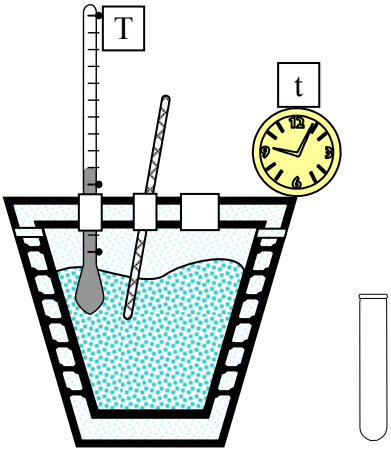


Fig. E13. Instrumentația pentru calibrarea calorimetrului

Mod de lucru

Se parcurg următorii paşi:

÷ Se măsoară cu cilindrul gradat un volum de apă distilată astfel încât să umple $^2/_3$ din volumul vasului din calorimetru; se notează volumul acesteia (V_2);

÷ Se citeşte temperatura ambiantă; se notează valoarea acesteia (T_{atm});

÷ Se încălzeşte apa la aproximativ 30°C;

÷ Se introduce în calorimetru;

÷ Se măsoară din minut în minut temperatura până când temperatura ajunge la valoarea de 20°C; se notează aceste valori $(\tau_i)_{0\le i\le n}$ şi $(t_i)_{0\le i\le n}$ într-un tabel de forma:

Exp.1	Momente de timp (τ)	Temperaturi (t)
Experimentul cu apă distilată	τ_0 =	t_0 =
	τ_1 =	t_1 =
	...	...
	τ_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 încălzeşte din nou apa la peste 25°C (la aproximativ 30°C) altfel se lasă în calorimetru (la aproximativ 20°C);

÷ Se foloseşte 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 (τ)	Temperatură (t)	Exp.2B	Timp (τ)	Temperatură (t)
Experimentul de dizolvare Înainte de dizolvare	τ_0 =	t_0 =	Experimentul de dizolvare După dizolvare	τ_{10} =	t_{10} =
	τ_1 =	t_1 =		τ_1 =	t_{11} =
	...	...		...	...
	τ_9 =	t_9 =		τ_{19} =	t_{19} =

÷ În minutul 10 se scoate eprubeta şi se goleşte 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 paşi în analiză:

÷ Se calculează masa de apă (m_2) din volum (V_2) şi 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 °C)	$\rho(t_{atm})$ (în g/cm^3)	m_2 (în g)	b (în mol/kg)	r
m_1 =	V_1 =	t_{atm} =	ρ =	m_2 =	b =	r =

÷ Se foloseşte un program pentru reprezentarea grafică a valorilor obținute în cele două experimente (cum este DataPlot [101]);

÷ Se realizează o analiză neliniară folosind un program de modelare (cum este SlideWrite [102]) 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 şi se discută rezultatele într-un tabel în forma:

$t = t(\tau)$	Ecuația de model	Coeficient α	Coeficient β	Discuție (cu privire la diferențe)
Exp.1	$t = t_{atm} + (\alpha - t_{atm}) \cdot e^{-\beta \cdot \tau}$	α_1 =	β_1 =	
Exp.2A		α_{2A} =	β_{2A} =	
Exp.2B		α_{2B} =	β_{2B} =	

÷ Modelele rezultate se reprezintă grafic când se obțin reprezentări în forma ilustrată de fig. E14;

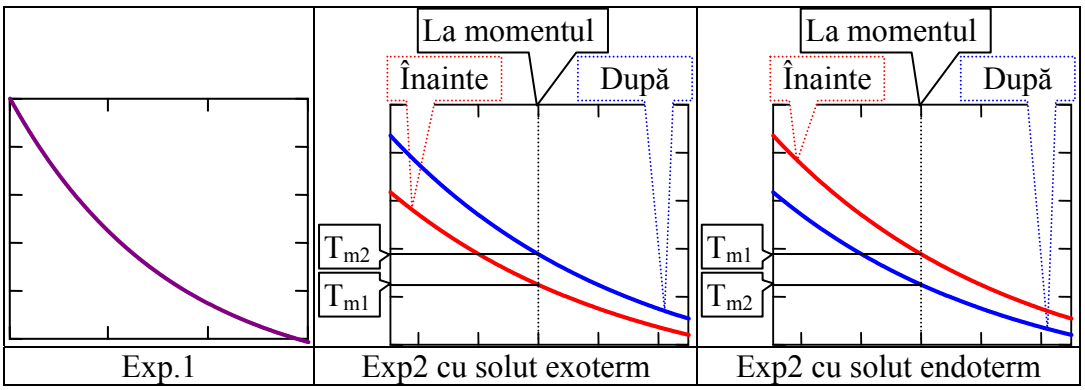


Fig. E14. Interpretarea rezultatelor

÷ 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 (ΔH_{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 şi cea a soluției obținute după dizolvare; se notează valoarea raportului capacităților calorice (masice) cu ξ (valoarea lui ξ 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:

$$\frac{\Delta H_{sol}}{m_1+m_2}=\int_{T_{m1}}^{T_{m2}} C_{p,s,solutie}(T)dT=\frac{\xi\cdot m_1}{m_1+m_2}\int_{T_{m1}}^{T_{m2}} C_{p,s,apa}(T)dT\ ;\ C_{p,s,apa}(T)=\frac{C_{p,m,apa}(T)}{M(H_2O)}$$

$$\Delta H_{sol}=\xi\cdot\frac{m_1}{M(H_2O)}\cdot\int_{T_{m1}}^{T_{m2}} C_{p,m,apa}(T)dT=\xi\cdot\frac{m_1}{M(H_2O)}\cdot\int_{T_{m1}}^{T_{m2}}\frac{-15910+62.9\cdot T+0.02\cdot T^2}{T-236.8}dT$$

÷ Se evaluează transferul de căldură în soluție pe baza căldurii de dizolvare (ΔH_{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 şi se discută rezultatele într-un tabel de forma:

Substanța (din Fig. E11)	Număr de moli (n)	Temperaturi (în K)	Molalitate (în mol/kg)	ΔH (totale şi molare) (exprimate în J şi în J/mol)		C = ΔH/ΔT
	n =	T_{m1} = T_{m2} =	b =	ΔH_{sol} = $\Delta H_{sol,m}$ =	ΔH_{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 şi cel de încălzire constantă datorată unei agitări mecanice constante atunci cel puțin cele două segmente ale observației (înainte şi după dizolvare) sunt de fapt modelate corect funcție sumă dintre o exponențială şi o

liniară. Dacă se include în model şi procesul de dizolvare însuşi (v. Fig. 37), atunci şi acesta la rândul lui se poate aproxima foarte bine de o sumă între o exponenţială şi o funcţie putere. De exemplu pentru datele reprezentate în Fig. 37 ecuaţia de model care aproximează foarte bine variaţia (faţă de momentul iniţial) al energiei (termice) per moleculă din sistem este:

$$\varepsilon_x = 0.4185 - 0.4002 \cdot e^{1.384 \cdot x} + 2.472 \cdot x^{0.9806} \quad (r^2_{adj} > 0.99999;\ df = 96;\ s < 0.0001)$$

în care x este fracţia de molecule deja dizolvate.

Această observaţie face ca procesul de dizolvare să fie modelat la un mai bun nivel de rafinament, pentru cele 3 faze de desfăşurare ale acestuia, de următoarele ecuaţii:

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 relaţie este între a_0 şi a_2 aşa cum o arată ecuaţia clasică a răcirii: $t = t_{atm} + (t_1 - t_{atm}) \cdot e^{-\beta \cdot \tau}$ ceea ce arată că valorile a_0 şi a_2 sunt determinate de condiţiile experimentale ($a_0 = a_2 = t_{atm}$, temperatura ambiantă) şi nu de maximizarea agrementului între observaţii şi model. Între coeficientul liniar temperatură vs. timp d_0 şi d_2 trebuie să existe o relaţie care leagă masele iniţială şi finală şi capacităţile calorice specifice (iniţială şi finală). Pentru diluţii 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 şi m_f sunt masa iniţială şi finală de apă din calorimetru. Mai mult, între coeficienţii exponenţialelor (c_0 şi c_2) trebuie să se regăsească o aceeaşi ecuaţie de dependenţă ($c_0/c_2 \approx m_f/m_i$).

Chiar dacă pare că problema se complică, în fond ea se simplifică dacă se foloseşte o analiză riguroasă de model şi se măsoară suficiente observaţii experimentale. Astfel, pentru obţinerea dependenţei înainte de dizolvare este suficient ca să se colecteze destule observaţii înainte de adăugarea solutului pentru a se obţine valorile coeficienţilor din modelul de dependenţă. Pentru ecuaţia de model după dizolvare, cu cât ne situăm mai departe de momentul adăugării solutului, cu atât este mai mare şansa ca ecuaţia de după dizolvare să fie ecuaţia de model, astfel încât pornind cu ultimele observaţii experimentale (perechi de valori temperatură - timp) de după dizolvare şi cu valorile iniţiale 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 şi se reface modelul până când semnificaţia statistică dată de raportul varianţelor (statistica Fisher F) îşi atinge maximul. Acest moment de timp, reprezentat de ultima pereche adăugată, poate fi considerat drept primul moment de după dizolvare. Odată obţinute cele două ecuaţii de model (înainte şi după dizolvare) porţiunea 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 porţiune arii egale între cele două grafice. În mod similar se pot identifica relaţii care să lege şi coeficienţii 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 ΔH (sau de energie ΔE) 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	ΔH	H_f

Dacă ΔH este variația de entalpie şi n este numărul de moli ai reactantului minoritar reprezentat în vasul de reacție, atunci ΔH/n este variația de entalpie corespunzătoare transformării unui mol din acesta în produşi de reacție. În practică nu măsurăm însă ΔH în condiții izoterme (vezi şi Fig. 36), dar regăsim aceste valori corespunzătoare transformărilor izoterme pe baza faptului că H este funcție de stare (H = E + p·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 regăseşte variația de entalpie a procesului care s-ar desfăşura 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 desfăşurat experimental, şi valoarea căldurii corespunzătoare procesului 2 este obținută din variația de temperatură şi capacitățile calorice, desigur la un anumit nivel de aproximație.

În mod uzual în mediul de reacție se foloseşte 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.

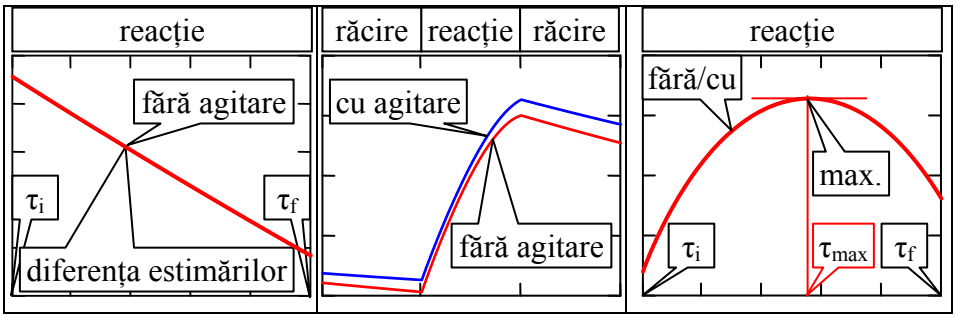
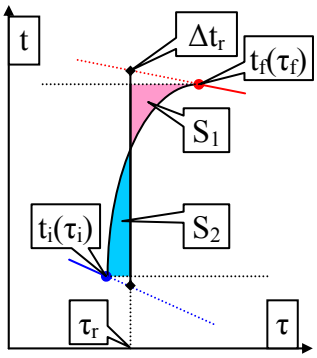


Fig. E15. Influența agitării mecanice asupra observării (în timp) a variației temperaturii

În primul caz în Fig. E15 este reprezentată diferența (Δt) între estimările date de modelele exponențiale ($t = t_{atm} + (b-t_{atm})\cdot e^{-a\cdot(\tau-\tau 0)}$) pentru o temperatură a atmosferei t_{atm} = 18°C, pentru valorile numerice înainte de reacție b_i = 30°C, a_i = 0.1, $\tau 0_i$ = 0 şi după reacție b_f = 40°C, a_f = 0.11, $\tau 0_f$ = 6 care arată că cea mai bună estimare în absența agitării mecanice (şi 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 şi c_f = 0.22) diferența de temperatură între "cu" şi "fără" agitare este de 1°C la începutul reacției şi de 1.32 °C la sfârşitul 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. Aşa cum arată cea de-a 3-a figură, momentul optim al citirii diferenței de temperatură datorată reacției este undeva între începutul şi sfârşitul reacției (în cazul ilustrat pentru τ = 5.557, foarte aproape de media lui Euler a momentelor de început (τ_i = 5) şi sfârşit (τ_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 şi efectele suplimentelor de căldură cauzate de agitarea mecanică (Fig. E16).



$$S_1 = S_1(\tau),\ S_2 = S_2(\tau),\ S_1(\tau_r) = S_2(\tau_r),\ \Delta t_r = t_f - t_i - \left.\frac{\partial t}{\partial \tau}\right|_{\substack{\tau\to\tau_i \\ \tau<\tau_i}} \cdot (\tau_r - \tau_i) - \left.\frac{\partial t}{\partial \tau}\right|_{\substack{\tau\to\tau_f \\ \tau>\tau_f}} \cdot (\tau_f - \tau_r)$$

Fig. E16. Obținerea grafică a momentului (τ_r) şi variației de temperatură (Δt_r) ale reacției

Aşa 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 şi după reacție, se găseşte pe cale grafică (sau, pentru reacții rapide se calculează o valoare medie între τ_i şi τ_f) valoarea "momentului reacției" τ_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 $\tau = \tau_f$ şi momentele de timp iniţial (τ_i), final (τ_f) şi "al reacţiei" (τ_r) după o ecuaţie 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 reacţie şi temperatura asociată pentru o serie de reacţii chimice dintre cele enumerate în secţiunea de material şi metodă.

Material şi metodă

Următorul tabel conţine (exprimate în kJ/mol) căldurile standard de formare (ΔH_f°) şi energiile Gibbs de formare (ΔG_f°) pentru o serie de substanţe în condiţii standard de presiune (10^5 Pa) şi temperatură (298.15 K).

Substanţa	ΔH_f°	ΔG_f°	Substanţa	ΔH_f°	ΔG_f°	Substanţa	ΔH_f°	ΔG_f°
$AlCl_3$	-704.2	-628.8	$CrCl_3$	-556.5	-486.1	MnO_2	-520.0	-465.1
$CaCl_2$	-795.4	-748.8	FeO	-272.0		NO	91.3	87.6
CaO	-634.9	-603.3	Fe_2O_3	-824.2	-742.2	NO_2	33.2	51.3
HCl	-92.3	-95.3	Fe_3O_4	-1118.4	-1015.4	CH_4	-74.6	-50.5
NaCl	-411.2	-384.1	H_2O	-285.8	-237.1	CH_3OH	-201.0	-162.3
$CuCl_2$	-220.1	-175.7	$KMnO_4$	-837.2	-737.6	CO	-110.5	-137.2
$FeCl_2$	-341.8	-302.3	KNO_3	-494.6	-394.9	CO_2	-393.5	-394.4
$MgCl_2$	-641.3	-591.8	MgO	-601.6	-569.3	CH_3COONa	-708.8	-607.2
$ZnCl_2$	-415.1	-369.4	MnO	-385.2	-362.9	CH_3COOH	-484.3	-389.9

Următorul tabel conţine (exprimate în kJ/mol) căldurile standard de formare (ΔH_f°) şi energiile Gibbs de formare (ΔG_f°) pentru o serie de ioni în soluţie de concentraţie 1 molal (1 mol într-un kg de apă) în condiţii standard de presiune (10^5 Pa) şi temperatură (298.15 K).

Substanţa	ΔH_f°	ΔG_f°	Substanţa	ΔH_f°	ΔG_f°	Substanţa	ΔH_f°	ΔG_f°
Ca^{2+}	-542.8	-553.6	NO_3^-	-207.4	-111.3	KCl	-419.5	-414.5
Cu^+	71.7	50.0	OH^-	-230.0	-157.2	KNO_3	-459.7	-394.5
Cu^{2+}	64.8	65.5	SO_4^{2-}	-753.5	-600.3	$MgCl_2$	-801.2	-717.1
Fe^{2+}	-89.1	-78.9	$AlCl_3$	-1033.0	-879.0	$MnCl_2$	-555.1	-490.8
Fe^{3+}	-48.5	-4.7	CH_3COOH	-486.0	-369.3	NH_4Cl	-299.7	-210.5
H^+	0	0	CH_3COOK	-738.4	-652.6	NH_4NO_3	-339.9	-190.6
K^+	-252.4	-283.3	CH_3COONa	-726.1	-631.2	NH_4OH	-362.5	-236.5
Mg^{2+}	-466.9	-454.8	$CaCl_2$	-877.1	-816.0	NaCl	-407.3	-393.1
Na^+	-240.1	-261.9	$Cu(NO_3)_2$	-350.0	-157.0	$NaNO_3$	-447.5	-373.2
Zn^{2+}	-153.9	-147.1	$FeCl_2$	-423.4	-341.3	Na_2SO_4	-1389.5	-1268.4
NH_4^+	-132.5	-79.3	$FeCl_3$	-550.2	-398.3	$ZnCl_2$	-488.2	-409.5
$Al(OH)_4^-$	-1502.5	-1305.3	$Fe(NO_3)_3$	-670.7	-338.3	$Zn(NO_3)_2$	-568.6	-369.6
CH_3COO^-	-486.0	-369.3	HCl	-167.2	-131.2	$ZnSO_4$	-1063.2	-891.6
Cl^-	-167.2	-131.2	HNO_3	-207.4	-111.3	$CuSO_4$	-844.5	-679.0
MnO_4^-	-541.4	-447.2	H_2SO_4	-909.3	-744.5	$FeSO_4$	-998.3	-823.4

Se are în vedere realizarea unei serii de reacţii chimice după cum urmează:

Nr	Reacţie
1	Mg (s) + $CuSO_4$ (aq) → $MgSO_4$ (aq) + Cu (s)
2	Zn (s) + $CuSO_4$ (aq) → $ZnSO_4$ + Cu (s)
3	CH_3COOH (aq) + NH_4OH (aq) → CH_3COONH_4 (aq) + H_2O (l)
4	$2NH_4Cl$ (aq) + CaO (s) + Q → $CaCl_2$ + NH_3 (aq) + H_2O (l)
5	MgO (s) + HCl (aq) → $MgCl_2$ (aq) + H_2O (l)
6	KOH (s) + NH_4NO_3 (aq) → KNO_3 (aq) + NH_4OH (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_4Cl	53.5	Zn	65.4
NH_4OH	35.1	CaO	56.1	NH_4NO_3	80.0
HCl	36.5	KOH	56.1	$CuSO_4$	159.6
MgO	40.3	CH_3COOH	60.1		

Aparatură experimentală

Se foloseşte pentru experimentul de laborator un stativ pentru eprubete, eprubete, un termometru şi un cronometru (v. Fig. E17).

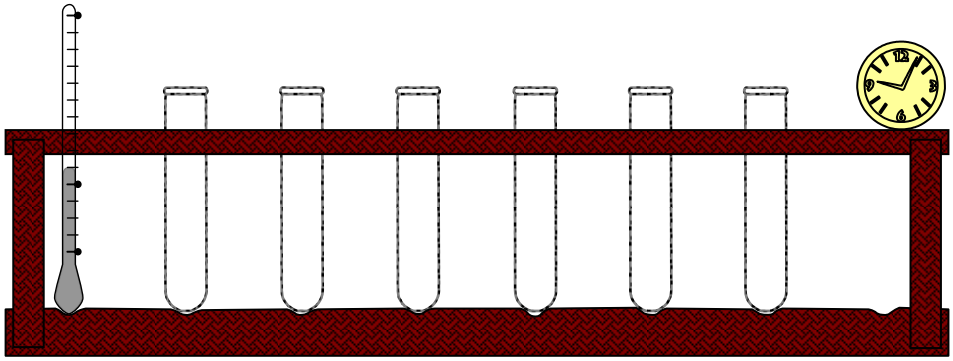


Fig. E17. Aparatura experimentală pentru studiul căldurii de reacție

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 şi metodă. Dacă o reacție nu are loc înseamnă că nu există suficientă energie în mediu. Se procedează în 2 paşi. În prima fază se încălzeşte amestecul până când reacția are lor, 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 stabileşte 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 şi 1·24.3g Mg sunt necesare pentru a reacționa cu 1·159.6g de $CuSO_4$;

÷ Se alege o cantitate rezonabilă (max. 1g) pentru o reacție care se desfăşoară 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 şi m_{2t} masa calculată a reactantului minoritar;

÷ Reacțiile alese pentru studiu au fost alese în aşa 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 şi se notează valorile; fie m_{1p} masa primului reactant şi m_{2p} masa celui de-al doilea ($m_{1p} \approx m_{1t}$ şi $m_{2p} \approx 0.9 \cdot m_{2t}$ dacă "1" este cel solubil sau $m_{1p} \approx 0.9 \cdot m_{1t}$ şi $m_{2p} \approx m_{2t}$ 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);

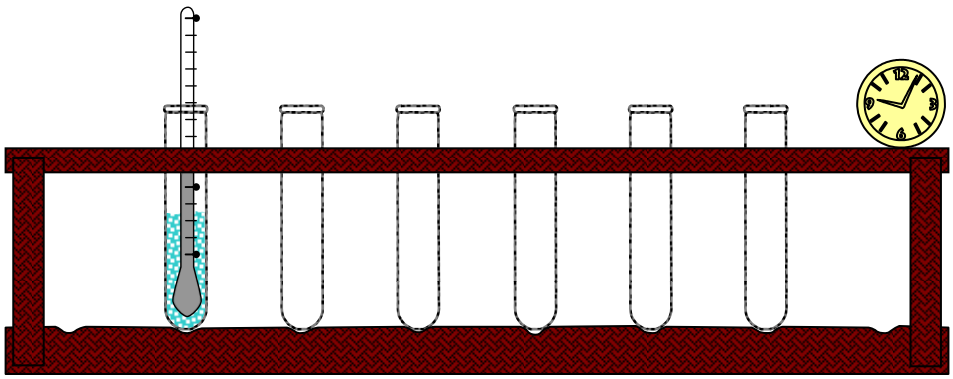


Fig. E18. Prepararea soluției pentru studiul căldurii de reacție

÷ Se aduce eprubeta cu soluție la o temperatură cu 10°C peste temperatura optimă de desfăşurare a reacției, care trebuie la rândul ei să fie cu cel puțin 20°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 aceleaşi intervale de timp regulate;

÷ Se trec datele în următorul tabel:

	Timp (τ)	Temperatură (t)		Timp (τ)	Temperatură (t)
Înainte de adăugare	τ_0 =	t_0 =	După adăugare	τ_6 =	t_6 =
	τ_1 =	t_1 =		τ_7 =	t_7 =
	...	...		...	...
	τ_5 =	t_5 =		τ_{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 şi calibrarea instrumentației'):

$$t = f(\tau) = a_0 + b_0 \cdot e^{-c_0 \cdot \tau} + d_0 \cdot \tau$$

÷ Se foloseşte 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 şi calibrarea instrumentației'):

$$t = g(\tau) = a_2 + b_2 \cdot e^{-c_2 \cdot \tau} + d_2 \cdot \tau$$

÷ Se foloseşte 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 acelaşi) grafic observațiile experimentale şi 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 τ_i; se notează valoarea acestuia;

÷ Se reprezintă (pe acelaşi) grafic observațiile experimentale şi 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 sfârşit 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 τ_f; se notează valoarea acestuia;

÷ Este de aşteptat ca reacția care se desfăşoară în laborator să aibă loc rapid, în sensul în care între momentul în care se adaugă cel de-al doilea reactant şi momentul în care se face următoarea citire a temperaturii pe termometru, reacția să se fi desfăşurat deja; dacă în schimb reacția este lentă, şi avem la dispoziție o serie de cel puțin 3 citiri ale temperaturii, atunci se trece la identificarea grafică a "momentului reacției" (τ_r) aşa cum ilustrează Fig. E16; în caz contrar, se ia drept moment al reacției (τ_r) media geometrică a timpilor de început şi de sfârşit, 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 şi 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 şi de sfârşit ale reacției; fie acestea $t'_{i\tau}$ şi $t'_{f\tau}$;

÷ Se calculează variația de temperatură ce a însoțit desfăşurarea reacției chimice conform relației: $\Delta t_r = t_f - t_i - t'_{i\tau} \cdot (\tau_r - \tau_i) - t'_{f\tau} \cdot (\tau_f - \tau_r)$;

÷ Se folosesc valorile capacității calorice molare a apei pentru a determina căldurile de reacție din valoarea variației de temperatură Δt_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 ($C_p(t_m+273)$) şi se presupune constantă pentru întreg domeniul de temperatură Δt_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 şi de concentrația soluției; şi soluția mai conține în exces unul dintre reactanți şi acesta modifică la rândul său valoarea capacității molare;

÷ Se trec rezultatele obținute într-un tabel şi se interpretează rezultatele:

τ_i=	τ_f=	τ_m=	τ_r=	t_i=	t_f=	t_m=	t_r=	Δt_r=	C_p=	ΔH_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 acelaşi fel (cum sunt amestecurile)? Există desigur posibilitatea să efectuăm o analiză chimică folosind o instrumentaţie corespunzătoare în acest sens. Dar şi 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 compoziţia unui amestec fără a avea cel puţin informaţia calitativă cu privire la compoziţie, dacă nu cumva (aproape totdeauna şi aproape la orice metodă) nu necesită calibrarea pentru fiecare component al amestecului ceea ce înseamnă obţinerea curbelor de dependenţă între intensitate de semnal instrumental ca funcţie 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 soluţia extrem de simplă este oferită de legea gazului ideal, în sensul în care pentru aceste probe odată volatilizate în stare gazoasă există o presiune şi 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 şi temperatura se poate obţine cantitatea de substanţă (n). Dacă proba a fost cântărită înainte de volatilizare (şi 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 condiţii de laborator de presiune şi temperatură, şi 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 substanţe uşor volatile ($t_f < 100°C$) care în condiţii normale de presiune şi temperatură este în stare lichidă.

Material şi metodă

În cadrul acestei lucrări de laborator se va lucra cu una dintre substanţele redate în următorul tabel, care au calitatea de a fi lichide în condiţii de laborator de presiune şi temperatură (18°C) şi care cu uşurinţă pot fi volatilizate până la punctul de fierbere al apei. Dacă substanţa analizată va fi o substanţă pură dintre cele care urmează, atunci ea va fi volatilizată complet şi 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 volatilei din amestecul analizat (de exemplu procentul de alcool etilic dintr-o băutură spirtoasă).

Denumire	Substanță	M (g/mol)	ρ_{lichid} (g/dm^3)	ρ_l(t°C)	t_f (°C)
Clorură de metilen	CH_2Cl_2	84.9	1330	1361-1.8·t	39.6
Acetat de etil	$CH_3COOCH_2CH_3$	88.1	897	923-1.2·t	77.1
Metanol	CH_3OH	32.0	792	809-0.94·t	64.7
Acetonă	$CO(CH_3)_2$	58.1	791	812-1.13·t	56.5
Etanol	CH_3CH_2OH	46.1	789	806-0.88·t	78.4
Benzen	C_6H_6	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 şi constantă. Aerul vaporii dizlocuiesc o parte din aerul din acest vas care se deplasează într-un alt vas, acesta menținut la temperatura camerei, şi unde dizlocuieşte 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 denşi decât aerul, să difuzeze într-o măsură semnificativă la partea superioară a tubului care are un gât lateral şi prin care se face conectarea la o biuretă (v. Fig. E19).

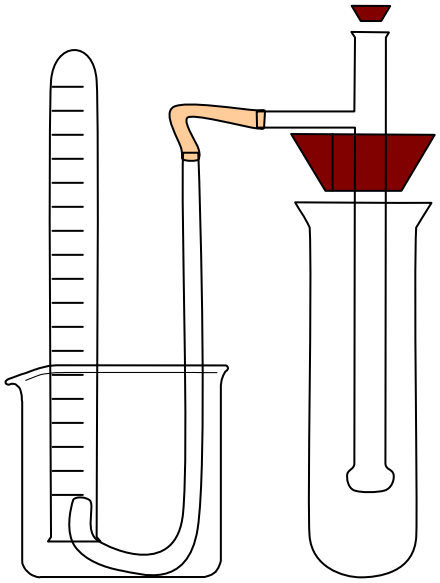


Fig. E19. Aparatul Victor Meyer pentru determinarea masei molare

Se procedează în felul următor:

÷ Se umple de jumătate paharul Berzelius cu apă, se (întoarce şi) umple biureta cu apă, se umple vasul de încălzire cu apă până când depăşeşte cu 10 cm locul unde va fi plasată proba

de volatilizat; se întoarce biureta invers şi se montează astfel încât tubul lateral să intre pe la capătul biuretei; se asamblează aparatul şi se aprinde becul de gaz (v. Fig. E20);

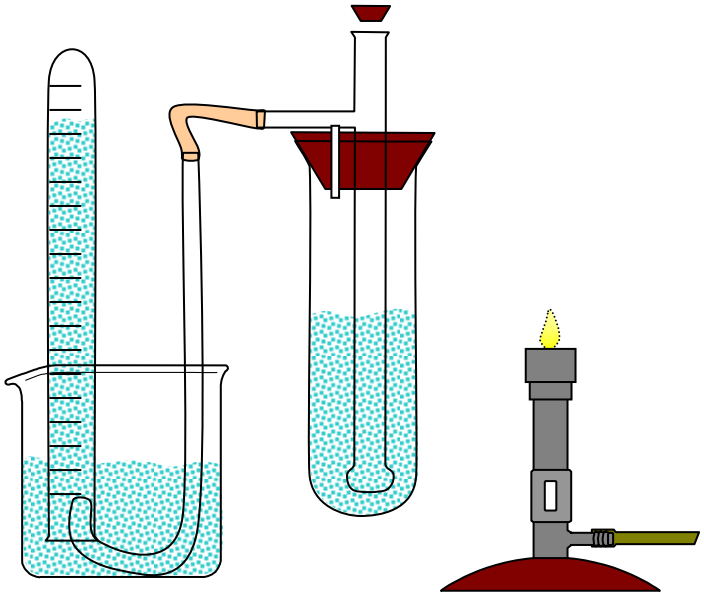


Fig. E20. Asamblarea aparatului Victor Meyer pentru experiment

Mod de lucru

÷ Se aduce becul de gaz sub vasul de încălzire cu apă şi se aşteaptă până la punctul de fierbere al apei din cămaşa de încălzire (v. Fig. E21);

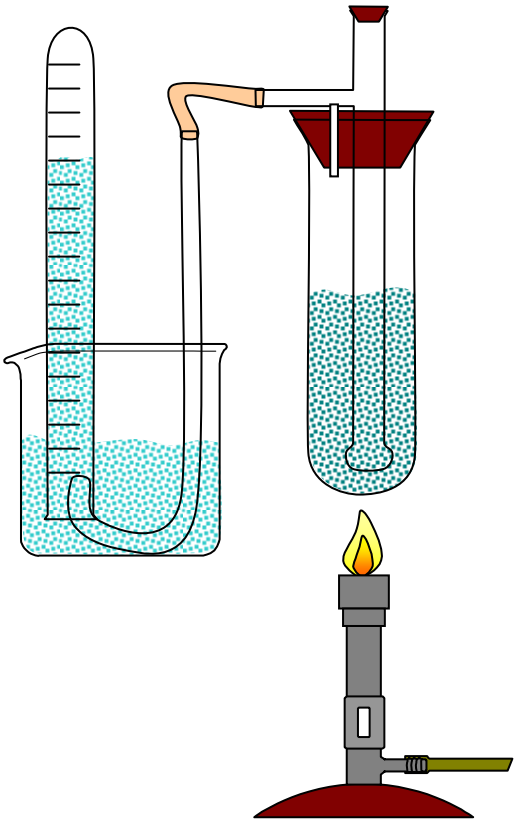


Fig. E21. Aparatul Victor Meyer înainte de introducerea probei de volatilizat

÷ Între timp se impregnează o vată cu un volum mic de soluție de analizat (1-2 ml). Se cântăreşte vata înainte şi după impregnare. Se notează valorile volumului (V_1), ale masei

inițiale (m_1, înainte de impregnare cu lichidul volatil) şi finale (m_2, după impregnare cu lichidul volatil);

÷ Se citeşte presiunea din laborator (p_{Hg}) şi temperatura (t_1); se notează aceste valori;

÷ Se citeşte 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 cămaşa de încălzire a atins punctul de fierbere se introduce vata cu lichidul volatil în camera de vaporizare, şi se aşteaptă 2 minute să se producă volatilizarea;

÷ Se citeşte 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 şi volumul în interiorul vasului încălzit sunt aceleaşi, înainte şi după proba se injectează şi se volatilizează, numărul de moli de gaz (întâi aer şi apoi aer plus vapori) în vasul încălzit este acelaşi, 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(aer) ≈ 28.9 g/mol) astfel aceştia vor rămâne "la fund" şi 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 foloseşte valoarea accelerației gravitaționale obținută din calculul [111] ce ia în considerare latitudinea şi altitudinea locației laboratorului: g = 9.8068 ms^{-2}.

Se urmează paşii:

÷ 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 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:

$$\rho_{apă} = \rho(t) = 0.9874 + 0.01238 \cdot e^{0.009632 \cdot t} - 2.9 \cdot t^{1.664}$$

÷ Din indicația inițială a biuretei (V_2), presiunea (p_1) şi temperatura (t_1) din laborator şi 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):

$$n_1 = (p_1 - \rho_{apă} \cdot h_1 \cdot g) \cdot V_2 / R / (t + 273.15)$$

÷ Din indicația finală a biuretei (V_3), presiunea (p_1) şi temperatura (t_1) din laborator şi 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):

$$n_2 = (p_1 - \rho_{apă} \cdot h_2 \cdot g) \cdot V_3 / R / (t + 273.15)$$

÷ Din masa de lichid impregnat (m_2-m_1) şi 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 şi se discută rezultatul comparației;

÷ Din volumul de lichid (V_1) şi volumul de gaz în condiții normale de presiune şi temperatură ($V_0 = (n_2-n_1) \cdot R \cdot T_0/p_0$, $T_0 = 273.15$, $p_0 = 10^5$ N/m^2) se calculează mărirea de volum (V_0/V_1); se discută rezultatul obținut;

÷ Se calculează densitatea lichidului în condițiile din laborator ($\rho_1 = (m_2-m_1)/V_1$) şi se calculează valoarea sa teoretică $\rho_t = \rho(t)$; se compară cele două valori şi 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 şi control. Aceştia includ în general presiunea, temperatura, şi prezența unui catalizator. În funcție de condițiile specifice de desfăşurare, viteza reacțiilor este influențată şi de alți parametrii, este suprafața de contact între reactanți în cazul reacțiilor reactanții nu se află în aceeaşi fază (stare de agregare) cum ar fi reacția între fierul (solid) şi acidul sulfuric (soluție apoasă) sau clorura de calciu (solidă sau solid + lichid) şi 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, şi a stoechiometriei reacției. Datele brute ale unui studiu al unei reacții chimice sunt reprezentate de concentrațiile reactanților şi produşilor de reacție în momente diferite de la începutul reacției.

Dacă se consideră o reacție chimică caracterizată de o stoechiometrie cunoscută:

$$\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + ... + \alpha_m R_m \rightarrow \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + ... + \beta_n P_n$$

atunci dacă reacția are loc într-o soluție observabilele desfăşurării reacției chimice sunt concentrațiile reactanților şi produşilor de reacție. Făcând uz de stoechiometria reacției, când α_1 particule (atomi, ioni sau molecule) de R_1 se combină cu α_2 particule de R_2 ş.a.m.d. acestea vor forma β_1 particule de P_1, β_2 particule de P_2, ş.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 şi concentrațiile înainte şi 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+δt)	$A_1 - \alpha_1$	$A_2 - \alpha_2$	...	$A_m - \alpha_m$	$B_1 + \beta_1$	$B_1 + \beta_2$	...	$B_n + \beta_n$
Variație (N(t+δt)-N(t))	$-\alpha_1$	$-\alpha_2$	...	$-\alpha_m$	β_1	β_2	...	β_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 şi variația după momentul arbitrar de timp considerat:

$$\frac{\partial A_1}{\partial t}\cdot\delta t = -\alpha_1,\ \frac{\partial A_2}{\partial t}\cdot\delta t = -\alpha_2,\ ...,\ \frac{\partial A_m}{\partial t}\cdot\delta t = -\alpha_m,\ \frac{\partial B_1}{\partial t}\cdot\delta t = \beta_1,\ \frac{\partial B_2}{\partial t}\cdot\delta t = \beta_2,\ ...,\ \frac{\partial B_n}{\partial t}\cdot\delta t = \beta_n$$

se pot scrie relațiile de mai sus în forma:

$$1 = \frac{\delta t}{-\alpha_1}\cdot\frac{\partial A_1}{\partial t} = \frac{\delta t}{-\alpha_2}\cdot\frac{\partial A_2}{\partial t} = ... = \frac{\delta t}{-\alpha_m}\cdot\frac{\partial A_m}{\partial t} = \frac{\delta t}{\beta_1}\cdot\frac{\partial B_1}{\partial t} = \frac{\delta t}{\beta_2}\cdot\frac{\partial B_2}{\partial t} = ... = \frac{\delta t}{\beta_n}\cdot\frac{\partial B_n}{\partial t} \rightarrow$$

$$\frac{1}{\delta t} = \frac{1}{-\alpha_1}\cdot\frac{\partial A_1}{\partial t} = \frac{1}{-\alpha_2}\cdot\frac{\partial A_2}{\partial t} = ... = \frac{1}{-\alpha_m}\cdot\frac{\partial A_m}{\partial t} = \frac{1}{\beta_1}\cdot\frac{\partial B_1}{\partial t} = \frac{1}{\beta_2}\cdot\frac{\partial B_2}{\partial t} = ... = \frac{1}{\beta_n}\cdot\frac{\partial B_n}{\partial t}$$

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 stoechiometrică 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.

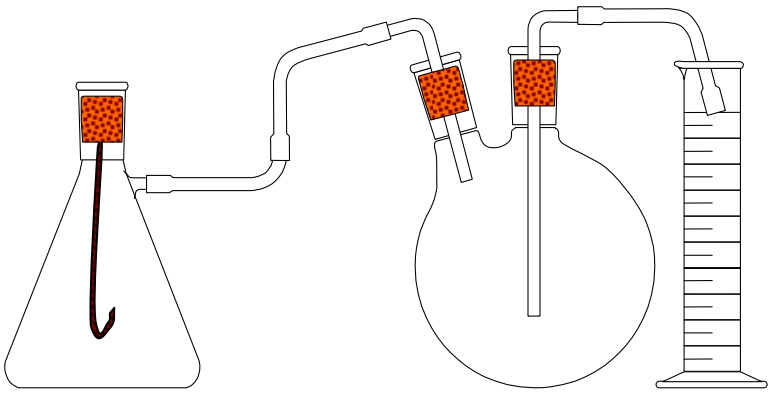
Material şi metodă

Se va studia una din reacțiile chimice cu degajare de gaz date în tabelul următor:

Mg (s) + 2HCl (aq)	→	$MgCl_2$ (aq) + H_2 (g, ↑)
Zn (s) + 2HCl (aq)	→	$ZnCl_2$ (aq) + H_2 (g, ↑)
KI (s, aq) + $2H_2O_2$ (aq)	→	KI (aq) + $2H_2O$ (aq) + O_2 (g, ↑)
Mg (s) + $2CH_3COOH$ (aq)	→	$(CH_3COO)_2Mg$ (aq) + H_2 (g, ↑)

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 foloseşte un dop cu cârlig (v. Fig. E22), altfel se foloseşte un dop simplu.

Se urmează paşii:

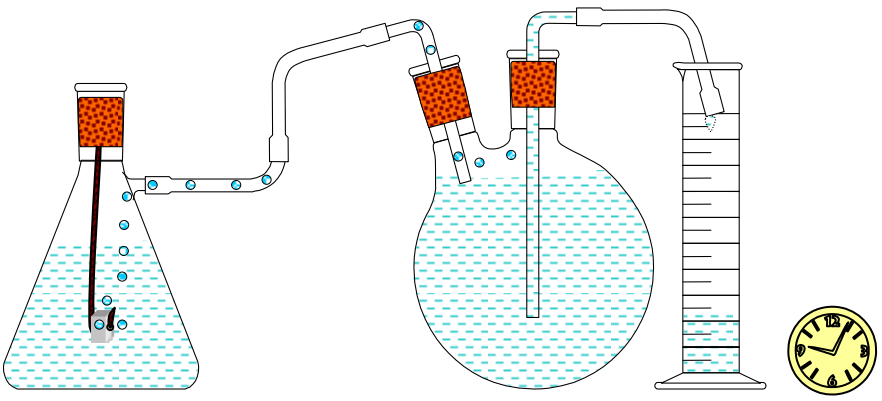
÷ În paharul Erlenmeyer se introduce reactivul în soluție până la aproximativ jumătate din pahar. Se notează volumul (V_0) şi concentrația molară (n_0) ale acestuia.

÷ Balonul cu două gâturi se umple cu apă.

÷ Se introduce cel de-al doilea reactiv (solid), se pune dopul şi se porneşte cronometrul (v. Fig. E23);

÷ Se notează din minut în minut indicația volumului de apă (şi 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)
	τ_1 =	V_1 =
	τ_2 =	V_2 =
	...	...
	τ_n =	V_n =

Analiza datelor

Volumul de lichid dezlocuit 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 = constant, T = 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 şi în formă solidă este de aşteptat ca viteza cu care se consumă A să fie în forma: $d[A]/d\tau = \upsilon = -\kappa \cdot [A]^a$, 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, $j \geq 1$, $V_j = V(\tau_j)$):

$$n_1 = \frac{n_0 \cdot V_0 - \frac{a}{d} \cdot \frac{p_{atm} \cdot V_j}{R \cdot T_{atm}}}{V_0} = n_0 - \frac{a}{d} \cdot \frac{p_{atm}}{R \cdot T_{atm} \cdot V_0} \cdot V(\tau)$$

relaţie din care expresia volumului de gaz degajat în funcţie de timp este dată de:

$$V(\tau) = \frac{d}{a} \cdot \frac{R \cdot T_{atm} \cdot V_0}{p_{atm}} (n_0 - n_1(\tau))$$

unde $n_1(\tau)$ este dat de una din relaţiile:

÷ $a \neq 1 \rightarrow n_1(\tau) = \left(\frac{n_0^{1-a}}{1-a} - \kappa \cdot \tau \right)^{1/(1-a)}$

÷ $a = 1 \rightarrow n_1(\tau) = n_0 \cdot e^{-\kappa \cdot \tau}$

÷ Se identifică care din modelele de mai sus corespunde cel mai bine reacţiei studiate şi se obţine din model constanta de viteză a reacţiei (κ).

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 şi studiul legii gazelor'.

Indicație: Energia internă (E) şi presiunea internă (π_T) se pot obține din următoarea relație:

$$\pi_T \overset{def}{=} \left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_{T=ct} = T \cdot \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_{V=ct} - p$$

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	$p = \frac{RT}{V_m}(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + ...)$	$\frac{R}{V_m}(1 + \frac{B}{V_m} + ...)$; $\pi_T = \frac{RT}{V_m}(1 + \frac{B}{V_m} + ...) - p = 0$
van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$, $a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_C^2}{p_C}$, $b = \frac{1}{8}\frac{RT_C}{p_C}$	$\frac{R}{V_m - b}$; $\pi_T = \frac{RT}{V_m - b} - p = \frac{a}{V_m^2}$
Abel-Noble	$p = \frac{RT}{V_m - b}$, $b = \frac{1}{8}\frac{RT_C}{p_C}$	$\frac{R}{V_m - b}$; $\pi_T = \frac{RT}{V_m - b} - p = 0$
Redlich-Kwong	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}}$, $a = \frac{171}{400}\frac{R^2T_C^{2.5}}{p_C}$, $b = \frac{26}{300}\frac{RT_C}{p_C}$	$\frac{R}{V_m - b} + \frac{0.5\cdot a}{V_m(V_m + b)T^{1.5}}$; $\pi_T = \frac{1.5\cdot a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}}$
Berthelot modificat	$p = \frac{RT}{V_m}(1 + a - ab)$, $a = \frac{9}{128}\frac{p/p_C}{T/T_C}$, $b = \frac{6}{(T/T_C)^2}$	$\frac{R}{V_m}(1 + a - ab)$; $\pi_T = \frac{RT}{V_m}(1 + a - ab) - p = 0$
Clausius	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T(V_m + c)^2}$, $a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_C^3}{p_C}$, $b = V_C - \frac{RT_C}{4p_C}$, $c = \frac{3}{8}\frac{RT_C}{p_C} - V_C$	$\frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{T^2(V_m + c)^2}$; $\pi_T = \frac{2a}{T(V_m + c)^2}$
Wohl	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m(V_m - b)} + \frac{c}{T^2V_m^3}$, $a = 6p_CT_CV_C^2$, $b = \frac{V_C}{4}$, $c = 4p_CT_C^2V_C^3$	$\frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{T^2V_m(V_m - b)} - \frac{2c}{T^3V_m^3}$; $\pi_T = \frac{2a}{TV_m(V_m - b)} - \frac{3c}{T^2V_m^3}$

A2. Să se calculeze diferența între capacitățile calorice molare (la presiune constantă, C_p, şi la volum constant, C_V) pentru legile gazelor. Indicație: Se foloseşte 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 π_T au fost obținute anterior (v. Ap. $\boxed{A1}$). 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	$p = \frac{RT}{V_m}(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + ...)$
$\left.\frac{\partial V_m}{\partial T}\right\|_{p=ct} = \frac{1}{T}\cdot\frac{V_m^{-1} + BV_m^{-2} + CV_m^{-3} + ...}{V_m^{-2} + 2BV_m^{-3} + 3CV_m^{-4} + ...}$; $C_p - C_V = R\cdot\frac{(1 + BV_m^{-1} + CV_m^{-2} + ...)^2}{1 + 2BV_m^{-1} + 3CV_m^{-2} + ...}$	
van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$, $a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_C^2}{p_C}$, $b = \frac{1}{8}\frac{RT_C}{p_C}$
$\left.\frac{\partial V_m}{\partial T}\right\|_{p=ct} = \frac{1}{T}\cdot\frac{(V_m - b)^{-1} - aV_m^{-2}}{(V_m - b)^{-2} - 2aV_m^{-3}}$; $C_p - C_V = \frac{R}{(V_m - b)}\cdot\frac{(V_m - b)^{-1} - aV_m^{-2}}{(V_m - b)^{-2} - 2aV_m^{-3}}$	
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	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}}$, $a = \frac{171}{400}\frac{R^2T_C^{2.5}}{p_C}$, $b = \frac{26}{300}\frac{RT_C}{p_C}$
$\left.\frac{\partial V_m}{\partial T}\right\|_{p=ct} = \frac{1}{T}\cdot\frac{\frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{T^{1.5}}\cdot\frac{0.5}{V_m(V_m + b)}}{\frac{R}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{T^{1.5}}\cdot\frac{V_m + V_m + b}{V_m^2(V_m + b)^2}}$; $C_p - C_V = \frac{\left(\frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{T^{1.5}}\cdot\frac{0.5}{V_m(V_m + b)}\right)^2}{\frac{R}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{T^{1.5}}\cdot\frac{V_m + V_m + b}{V_m^2(V_m + b)^2}}$	
Berthelot modificat	$p = \frac{RT}{V_m}(1 + a - ab)$, $a = \frac{9}{128}\frac{pT_C}{p_CT}$, $b = 6\left(\frac{T_C}{T}\right)^2$
$\left.\frac{\partial V_m}{\partial T}\right\|_{p=ct} = \frac{V_m}{T}$; $C_p - C_V = R(1 + a - ab)$	
Clausius	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T(V_m + c)^2}$, $a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_C^3}{p_C}$, $b = V_C - \frac{RT_C}{4p_C}$, $c = \frac{3}{8}\frac{RT_C}{p_C} - V_C$
$\left.\frac{\partial V_m}{\partial T}\right\|_{p=ct} = \frac{1}{T}\cdot\frac{R(V_m - b)^{-1} + aT^{-2}(V_m + c)^{-2}}{R(V_m - b)^{-2} + 2aT^{-2}(V_m + c)^{-3}}$; $C_p - C_V = \frac{(R(V_m - b)^{-1} + aT^{-2}(V_m + c)^{-2})^2}{R(V_m - b)^{-2} + 2aT^{-2}(V_m + c)^{-3}}$	
Wohl	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m(V_m - b)} + \frac{c}{T^2V_m^3}$, $a = 6p_CT_CV_C^2$, $b = \frac{V_C}{4}$, $c = 4p_CT_C^2V_C^3$
$\left.\frac{\partial V_m}{\partial T}\right\|_{p=ct} = \frac{T^{-1}\left(\frac{R}{V_m - b} + \frac{aT^{-2}}{V_m^2}\frac{V_m}{(V_m - b)} - \frac{2c}{T^3V_m^3}\right)}{\frac{R}{(V_m - b)^2} - \frac{aT^{-2}}{V_m^2}\frac{2V_m - b}{(V_m - b)^2} + \frac{3c}{T^3V_m^4}}$, $C_p - C_V = \frac{\left(\frac{R}{V_m - b} + \frac{aT^{-2}}{V_m^2}\frac{V_m}{(V_m - b)} - \frac{2c}{T^3V_m^3}\right)^2}{\frac{R}{(V_m - b)^2} - \frac{aT^{-2}}{V_m^2}\frac{2V_m - b}{(V_m - b)^2} + \frac{3c}{T^3V_m^4}}$	

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	$p = \frac{RT}{V_m}(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + ...) \rightarrow \mu_T = V_m\left(1 - \frac{1 + BV_m^{-1} + CV_m^{-2} + ...}{1 + 2BV_m^{-1} + 3CV_m^{-2} + ...}\right)$
van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$, $a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_C^2}{p_C}$, $b = \frac{1}{8}\frac{RT_C}{p_C}$
$\mu_T = V_m - \frac{(V_m - b)^{-1} - aV_m^{-2}}{(V_m - b)^{-2} - 2aV_m^{-3}} = V_m\left(1 - \frac{V_m^2(V_m - b)^{-1} - a}{V_m^3(V_m - b)^{-2} - 2a}\right)$	
Abel-Noble	$p = \frac{RT}{V_m - b}$, $b = \frac{1}{8}\frac{RT_C}{p_C}$; $C_p - C_V = R$; $\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right\|_{V_m=ct} = \frac{R}{V_m - b} \rightarrow \mu_T = b$
Redlich-Kwong	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}}$, $a = \frac{171}{400}\frac{R^2T_C^{2.5}}{p_C}$, $b = \frac{26}{300}\frac{RT_C}{p_C}$;
$\frac{C_p - C_V}{\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right\|_{V_m=ct}} = \frac{\frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{T^{1.5}}\cdot\frac{0.5}{V_m(V_m + b)}}{\frac{R}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{T^{1.5}}\cdot\frac{V_m + V_m + b}{V_m^2(V_m + b)^2}} \rightarrow \mu_T = V_m - \frac{\frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{T^{1.5}}\cdot\frac{0.5}{V_m(V_m + b)}}{\frac{R}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{T^{1.5}}\cdot\frac{V_m + V_m + b}{V_m^2(V_m + b)^2}}$	
Berthelot modificat	$p = \frac{RT}{V_m}(1 + a - ab)$, $a = \frac{9}{128}\frac{pT_C}{p_CT}$, $b = 6\left(\frac{T_C}{T}\right)^2$
$C_p - C_V = R(1 + a - ab)$; $\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right\|_{V_m=ct} = \frac{R}{V_m}(1 + a - ab) \rightarrow \mu_T = V_m - (C_p - C_V)\left(\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right\|_{V_m=ct}\right)^{-1} = 0$	
Clausius	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T(V_m + c)^2}$, $a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_C^3}{p_C}$, $b = V_C - \frac{RT_C}{4p_C}$, $c = \frac{3}{8}\frac{RT_C}{p_C} - V_C$
$\mu_T = V_m - \frac{R(V_m - b)^{-1} + aT^{-2}(V_m + c)^{-2}}{R(V_m - b)^{-2} + 2aT^{-2}(V_m + c)^{-3}}$	
Wohl	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m(V_m - b)} + \frac{c}{T^2V_m^3}$, $a = 6p_CT_CV_C^2$, $b = \frac{V_C}{4}$, $c = 4p_CT_C^2V_C^3$
$\mu_T = V_m - \frac{\frac{R}{V_m - b} + \frac{aT^{-2}}{V_m^2}\frac{V_m}{(V_m - b)} - \frac{2c}{T^3V_m^3}}{\frac{R}{(V_m - b)^2} - \frac{aT^{-2}}{V_m^2}\frac{2V_m - b}{(V_m - b)^2} + \frac{3c}{T^3V_m^4}}$	

A4. Să se calculeze valorile molare pentru variația de energie internă (ΔE) în cazul unei dilatări izoterme a oxigenului de la un volum molar inițial de 1 dm^3 la un volum molar final de 10 dm^3.

Indicație: Variația de energie internă (dE) se poate obține din următoarea relație:

$$\pi_T = \left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_{T=ct} ;\ dE = \left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_{T=ct} \cdot dV + \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{V=ct} \cdot dT ;\ T = ct. \rightarrow dT = 0 \rightarrow \Delta E = \int_{V_1}^{V_2} \pi_T(V)dV$$

Rezolvare: Expresiile de calcul ale lui π_T sunt redate în următorul tabel.

Nume	Model, π_T
Ideal	$p = \frac{RT}{V_m}$, $\pi_T = 0$
Virial	$p = \frac{RT}{V_m}(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + ...)$, $\pi_T = 0$
van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$, $a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_C^2}{p_C}$, $b = \frac{1}{8}\frac{RT_C}{p_C}$, $\pi_T = \frac{a}{V_m^2}$
Abel-Noble	$p = \frac{RT}{V_m - b}$, $b = \frac{1}{8}\frac{RT_C}{p_C}$, $\pi_T = 0$
Redlich-Kwong	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{aV_m^{-1}}{(V_m + b)T^{0.5}}$, $a = \frac{171}{400}\frac{R^2T_C^{2.5}}{p_C}$, $b = \frac{26}{300}\frac{RT_C}{p_C}$, $\pi_T = \frac{1.5aV_m^{-1}}{(V_m + b)T^{0.5}}$
Berthelot modificat	$p = \frac{RT}{V_m}(1 + a - ab)$, $a = \frac{9}{128}\frac{p/p_C}{T/T_C}$, $b = \frac{6}{(T/T_C)^2}$, $\pi_T = 0$
Clausius	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{aT^{-1}}{(V_m + c)^2}$, $a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_C^3}{p_C}$, $b = V_C - \frac{RT_C}{4p_C}$, $c = \frac{3}{8}\frac{RT_C}{p_C} - V_C$, $\pi_T = \frac{2aT^{-1}}{(V_m + c)^2}$
Wohl	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{aT^{-1}V_m^{-1}}{V_m - b} + \frac{cT^{-2}}{V_m^3}$, $a = 6p_CT_CV_C^2$, $b = \frac{V_C}{4}$, $c = 4p_CT_C^2V_C^3$, $\pi_T = \frac{2aT^{-1}V_m^{-1}}{V_m - b} - \frac{3cT^{-2}}{V_m^3}$

Variațiile de energie internă în transformarea izotermă a unui gaz urmând modelele în care π_T = 0 este de asemenea nulă (ideal, virial, Abel-Noble, Berthelot modificat). Pentru celelalte modele soluția este:

÷ van der Waals: $\Delta E = a\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^2}dV = -\left.\frac{a}{V}\right|_{V_1=1dm^3mol^{-1}}^{V_2=10dm^3mol^{-1}}$

÷ Redlich-Kwong: $\Delta E = \frac{1.5a}{T^{0.5}}\int_{V_1}^{V_2} \frac{V^{-1}}{V+b}dV = -\frac{1.5a}{bT^{0.5}}\ln\left(1 + \frac{b}{V}\right)\Bigg|_{V_1=1dm^3mol^{-1}}^{V_2=10dm^3mol^{-1}}$

÷ Clausius: $\Delta E = \frac{2a}{T}\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{(V+c)^2}dV = -\left.\frac{2a}{T}\frac{1}{V+c}\right|_{V_1=1dm^3mol^{-1}}^{V_2=10dm^3mol^{-1}}$

÷ Wohl: $\Delta E = \frac{2a}{T}\int_{V_1}^{V_2} \frac{V^{-1}}{V-b}dV - \frac{3c}{T^2}\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^3}dV = -\frac{2a}{T}\ln\left(1 + \frac{b}{V}\right)\Bigg|_{V_1=1dm^3mol^{-1}}^{V_2=10dm^3mol^{-1}} + \left.\frac{3c}{2T^2}\frac{1}{V^2}\right|_{V_1=1dm^3mol^{-1}}^{V_2=10dm^3mol^{-1}}$

Referințe

[1] Jäntschi L, Ungureşan ML, 2001. Chimie fizică: cinetică şi dinamică moleculară. Mediamira: Cluj-Napoca.
[2] Ungureşan ML, Jäntschi L, 2005. Termodinamică şi cinetică chimică. Mediamira: Cluj-Napoca.
[3] Welch BL, 1947. The generalization of "Student's" problem when several different population variances are involved. Biometrika 34(1-2): 28-35.
[4] Schrödinger E, 1926. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. Physical Review 28(6): 1049-1070.
[5] Heisenberg W, 1927. On the ideological content of quantum theoretical kinematics and mechanics (in German). Zeitschrift für Physik 43(3-4):172-198.
[6] Newton I, 1726. Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica. G. & J. Innys: London.
[7] McGee TD, 1988. Principles and Methods of Temperature Measurement. Wiley: New York.
[8] Doak RS, 2005. Galileo: astronomer and physicist. Compass Point Books: Minneapolis.
[9] 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.
[10] Naşcu HI, Jäntschi L, Hodişan T, Cimpoiu CV, Câmpan G, 1999. Some Applications of Statistics in Analytical Chemistry. Reviews in Analytical Chemistry XVIII(6): 409-456.
[11] Baker GL, Gollub JP, Blackburn JA, 1999. Inverting chaos: Extracting system parameters from experimental data. Chaos 6(4): 528-533.
[12] 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.
[13] Green G, 1828. An essay on the application of mathematical analysis to the theories of electricity and magnetism. Nottingham: T. Wheelhouse.
[14] Fisher RA, 1922. On the Mathematical Foundations of Theoretical Statistics. Philosophical Transactions of the Royal Society A 222:309-368.
[15] Metropolis N, Ulam S, 1949. The Monte Carlo Method. Journal of the American Statistical Association 44(247):335-341.
[16] Sanders, Howard. 1968. Marine Benthic Diversity: A Comparative Study. The American Naturalist 102(925): 243-283.
[17] Fisher RA, 1912. On an Absolute Criterion for Fitting Frequency Curves. Messenger of Mathematics 41:155-160.
[18] Lagrange JL, 1811. Analytical mechanics (in French). Paris: Courcier.
[19] Euler L, 1781. Observations in harmonic progress (in Latin). Commentarii academiae scientiarum Petropolitanae 7: 150-161.
[20] Euler L, 1781. Memorable numbers, in harmonic progression sums, natural occurring (in Latin). Acta academiae scientiarum Petropolitanae II:45-75.
[21] Boltzmann L, 1868. Studies on the balance of kinetic energy between moving material points (in German). Wiener Berichte 58: 517-560.
[22] Stirling J, 1730. Differential Methods (in Latin). London: Bowyer.
[23] Maxwell J, 1860. On the Dynamical Theory of Gases. Phil Mag 19:434-436.
[24] Jüttner F, 1911. Maxwell's law of velocity distribution in the theory of relativity (in German), Annalen der Physik 339(5): 856-882.
[25] Bose SN, 1924. Planck's law and the hypothesis of light quanta (in German). Zeitschrift für Physik 26(1): 178-181.
[26] Einstein A, 1925. Quantum theory of the monatomic ideal gas. Meeting reports of the Prussian Academy of Sciences 1:3-10.
[27] Fermi E, 1926. On the quantization of the monatomic ideal gas (in Italian). Rendiconti Lincei 3:145-149.
[28] Dirac PAM, 1926. On the Theory of Quantum Mechanics. Proceedings of the Royal Society Series A 112(762): 661-677.
[29] Gauss CF, 1809. Theory of the motion of the heavenly bodies moving about the sun in conic sections (in Latin). Hamburg: Perthes & Besser.
[30] Jacobi CGJ, 1841. About the functional determinants (in German). Leipzig: Wilhelm Engelmann.
[31] Barratt S, 1926. Spectroscopy. The Analyst 23: 296-320.
[32] Bohr N, 1913. On the Constitution of Atoms and Molecules. Philosophical Magazine 26(153): 476-502.
[33] Jüttner F, 1911. Maxwell's law of velocity distribution in the relativity theory (In German). Annalen der Physik 339(5): 856-882.
[34] Fermi E, 1926. On the quantization of the monatomic ideal gas (In Italian). Rendiconti Lincei 3: 145-149.
[35] Dirac PAM, 1926. On the Theory of Quantum Mechanics. Proc Roy Soc Ser A 112(762): 661-677.
[36] 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.

[37] Einstein A, 1924. Quantum Theory of the Monatomic Ideal Gas (in German). Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse 261-267.
[38] 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.
[39] Einstein A, 1925. Quantum theory of Ideal Gases (in German). Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften (Berlin), Physikalisch-mathematische Klasse 18-25.
[40] 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.
[41] 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.
[42] 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.
[43] UNIPHIZ Lab, 2010. FindGraph v. 2.281 (software). http://www.uniphiz.com/findgraph.htm
[44] Parker VB, 1965. Thermal Properties of Uni-Univalent Electrolytes. Natl Stand Ref Data Series. Natl Bur Stand US, No.2.
[45] 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.
[46] 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.
[47] Moore WJ, 1959. p. 423-424 In: Physical chemistry (3rd ed.). London: Longmans.
[48] Carnot S, 1824. Reflections on the motive power of fire and on machines fitted to develop that power (in French). Paris: Bachelier.
[49] Meyer EF, 1988. The Carnot cycle revisited. J Chem Educ 65(10): 873-874.
[50] William T (alias Lord Kelvin), 1848. On an Absolute Thermometric Scale. Philosophical Magazine 39: 100-106.
[51] Baron M, 1989. With Clausius from energy to entropy. J Chem Educ, 66(12): 1001-1004.
[52] Donnan FG, 1928. The mystery of life. J Chem Educ 5(12): 1558-1569.
[53] 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.
[54] 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.
[55] Howard IK, 2001. S is for Entropy. U is for Energy. What Was Clausius Thinking?. J Chem Educ 78(4): 505-507.
[56] Debye P, 1912. On the theory of the specific heat (in German). Annalen der Physik (Leipzig) 39(4): 789-839.
[57] 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.
[58] Greaves RJ, Schlecht KD, 1992. Gibbs free energy: The criteria for spontaneity. J Chem Educ 69(5): 417-417.
[59] Vamvakis SN, Schmuckler JS, 1977. Teaching about "why do chemical reactions occur": Gibbs free energy. J Chem Educ 54(12): 757-757.
[60] Bridgman PW, 1914. A Complete Collection of Thermodynamic Formulas. Phys. Rev. 3(4): 273-281.
[61] Clapeyron BPE, 1834. Memory on the motive power of heat (In French). Journal de l'École Polytechnique XIV: 153-190.
[62] Nernst W, 1926. The New Heat Theorem. London: Methuen and Company, 78-85.
[63] Spartan '10, 2011. Software, v. 1.1.0. Irvine: Wavefunction Inc. Online: http://www.wavefun.com
[64] Jäntschi L, 2010. Genetic Algorithms and their Applications (in Romanian). PhD Thesis in Horticulture (PhD Advisor: Prof. Dr. Radu E. SESTRAŞ). Cluj-Napoca: University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine.
[65] 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: Babeş-Bolyai University.
[66] Jäntschi L, Bolboacă SD, Sestraş RE, 2010. Meta-heuristics on quantitative structure-activity relationships: study on polychlorinated biphenyls. Journal of Molecular Modeling 16(2): 377-386.
[67] Lennard-Jones JE, 1924. On the Determination of Molecular Fields. Proc R Soc Lond A 106(738): 463-477.
[68] Mie G, 1903. To the kinetic theory of monatomic body (in German). Annalen der Physik 316(8): 657-697.
[69] Morse PM, 1929. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. Phys Rev 34(1): 57-64.

[70] 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.
[71] 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.
[72] 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.
[73] 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.
[74] 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.
[75] 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.
[76] 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.
[77] 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.
[78] Shomate CH 1954. A method for evaluating and correlating thermodynamic data. J Phys Chem 58(4): 368-372.
[79] U.S. Secretary of Commerce, 2011. NIST Chemistry Web Book. National Institute of Standards and Technology. Online: http://webbook.nist.gov/chemistry/
[80] Kirchhoff G, 1860. About the Fraunhofer lines (in German). Annalen der Physik 185(1): 148-150.
[81] van der Waals JD, 1873. On the continuity of the gas and liquid state (In Dutch). PhD Thesis, Leiden University, The Netherlands.
[82] Noble A, Abel FA, 1875. Researches on explosives. Fired gunpowder. Phil Trans Roy Soc Lond 165: 49-155.
[83] Redlich O, Kwong JNS, 1949. On The Thermodynamics of Solutions. Chemical Reviews 44(1): 233-244.
[84] Berthelot M, 1879. Essay on mechanical chemistry founded on thermo chemistry (In French). Paris: Dunod.
[85] Clausius R, Browne WR, 1879. The mechanical theory of heat. London, Macmillan.
[86] Wohl A, 1914. Investigation of the condition equation (In German). Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig) 87: 1-39.
[87] Reid RC, Prausnitz JM, Poling BE, 1987. The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill: New York.
[88] Kehiaian HV, 2009. Virial Coefficients of Selected Gases. In: CRC Handbook of Chemistry and Physics (Ed. Lide DR). 89(6): 27-35.
[89] Wagner W, Ewers J, Schmidt R, 1984. An equation of state for oxygen vapour - second and third virial coefficients. Cryogenics 24(1): 37-43.
[90] 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.
[91] 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/
[92] Ruffner JA, 1963. Reinterpretation of Genesis Newton's "Law of Cooling". Archive for History of Exact Sciences 2(2): 138-152.
[93] Adiutori, EF, 1990. A new look at the origin of the heat transfer coefficient concept. As 89-HT-3 In: Jt. ASME/A|ChE National Heat Transfer Conference Proceedings, Philadelphia: The American Society of Mechanical Engineers.
[94] Newton I, 1701. Scale degrees of heat. Heat description and figs (In Latin). Phil Trans Roy Soc (London) 22: 824-829.
[95] 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.
[96] Beck M, 2012. Quantum mechanics: Theory and experiment. New York: Oxford University Press.
[97] Feynman RP, 1998. (1918-1988). Statistical mechanics: a set of lectures. Boulder: Westview Press.
[98] Lide DR, 2009. Enthalpy of Solution of Electrolytes. In: CRC Handbook of Chemistry and Physics (Ed. Lide DR). 90(5): 86-86.
[99] 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.
[100] Kreith F, Manglik RM, Bohn MS, 2011. Principles of heat transfer, 7th edition. Stamford: Cengage Learning.

[101] 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/

[102] Advanced Graphics Software, 1985-2013. SlideWrite Plus for Windows (v. 3.0). URL: http://slidewrite.com/

[103] Sârbu C, Jäntschi L, 1998. Validarea şi Evaluarea Statistică a Metodelor Analitice prin Studii Comparative. I. Validarea Metodelor Analitice folosind Analiza de Regresie. Revista de Chimie 49(1): 19-24.

[104] Baker GL, Gollub JP, Blackburn JA, 1996. Inverting chaos: Extracting system parameters from experimental data. Chaos 6(4): 528-533.

[105] Thomas R, 2004. Practical guide to ICP-MS. New York: M. Dekker.

[106] Bouchonnet S, 2013. Introduction to GC-MS spectrometry. Boca Raton: Taylor & Francis.

[107] Meyer V, 1876. Method for determining the vapor density of high-boiling body (In German). Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9(2): 1216-1228.

[108] Meyer V, 1877. About vapor density determination (In German). Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10(2): 2068-2073.

[109] Meyer V, 1877. Method for determining the density of vapor of high boiling body (In German). Zeitschrift für Analytische Chemie 61(1): 482-494.

[110] Meyer V, 1878. For the vapor density determination (In German). Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11(2): 1867-1870.

[111] 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.

Erată

La densitatea apei în funcție de temperatură, ecuația:

$$\rho_{\text{apă}} = \rho(t) = 0.9874 + 0.01238 \cdot e^{0.009632 \cdot t} - 2.9 \cdot t^{1.664}$$

trebuia să fie:

$$\rho_{\text{apă}} = \rho(t) = 0.9874 + 0.01238 \cdot e^{0.009632 \cdot t} - 2.9 \cdot 10^{-5} \cdot t^{1.664}$$