

VIORICA MELTZER

TERMODINAMICA CHIMICĂ
ȘI
BIOCHIMICĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

- 1998 -



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota *nr 469660*

Inventar *C199803223*

VIORICA MELTZER

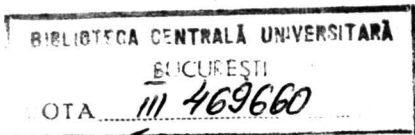
bd. 166731

TERMODINAMICA CHIMICĂ ȘI BIOCHIMICĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://unibuc.ro>

Referenți științifici: Prof. dr. doc. Rodica VÎLCU
Prof. dr. Cristina MANDRAVEL



311 / 78

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84

B.C.U. București



C199803223

ISBN 973 - 575 - 201 - 8

Cuprins

Introducere	8
1 Noțiuni termodinamice fundamentale	10
1.1 Sistem termodinamic	10
1.2 Funcții și variabile de stare	11
1.3 Proces termodinamic	12
1.4 Variabilele unui sistem termodinamic	13
1.4.1 Volumul	14
1.4.2 Presiunea	16
1.4.3 Temperatura. Principiul zero al termodinamicii	18
1.4.4 Variabila de compoziție	19
1.5 Lucru mecanic. Căldura	20
1.6 Mărimi molare parțiale	23
1.6.1 Proprietățile mărimilor molare parțiale	24
1.6.2 Ecuații fundamentale	25
1.6.3 Metode de determinare	28
1.7 Mărimi molare aparente	31
2 Principiul întâi al termodinamicii	33
2.1 Energia internă în reacții chimice	36
2.2 Semnificația derivatelor parțiale ale energiei interne	37
2.3 Entalpia și semnificația derivatelor sale parțiale	39
2.4 Formulări particulare ale principiului I	43
2.4.1 Transformarea izotermă ($T=\text{constant}$)	43
2.4.2 Transformări izocore și izobare	44

2.4.3	Transformarea adiabată	45
2.4.4	Transformarea politropă	48
3	Noțiuni de termodinamică statistică	51
3.1	Probabilitate termodinamică. Distribuția energiei.	51
3.2	Sume de stare (Funcții de partiție)	57
3.2.1	Suma de stare de translație	58
3.2.2	Suma de stare de rotație	60
3.2.3	Suma de stare de vibrație	61
3.2.4	Suma de stare nucleară (a spinului nuclear)	64
3.2.5	Suma de stare electronică	65
3.3	Formularea statistică a energiei interne și a entalpiei	66
3.4	Principiul echipartiției energiei	67
4	Capacități calorice	69
4.1	Definiții	69
4.2	Capacități calorice ale gazelor	70
4.3	Capacități calorice ale lichidelor	75
4.4	Capacități calorice ale solidelor	75
4.5	Capacități calorice ale unor substanțe biologice	78
5	Aplicații ale principiului întâi în procese fizice	81
5.1	Efecte termice în schimbări de stare	81
5.2	Călduri de amestecare	82
5.3	Efectele termice asociate dizolvării	84
6	Termochimia	89
6.1	Legea Lavoisier-Laplace	90
6.2	Legea lui Hess	90
6.3	Legea lui Kirchhoff	91
6.4	Călduri de formare	92
6.5	Călduri de combustie	93
7	Aplicații ale principiului întâi în procese metabolice	96
7.1	Căldura metabolică	97

7.2	Mecanismul producerii căldurii metabolice	98
8	Principiul II al termodinamicii	100
8.1	Procese reversibile și ireversibile	101
8.2	Enunțurile principiului II al termodinamicii	101
8.3	Principiul II în procese reversibile	109
8.4	Principiul II în procese ireversibile	110
8.5	Căldură necompensată și entropie creată	112
8.6	Formularea locală a principiului II	114
8.7	Entropie și organism viu	115
8.8	Variația entropiei cu parametri asociați	117
8.9	Entropia gazului ideal	119
8.10	Variația entropiei la transformări de fază	121
8.11	Entropia asociată unei reacții chimice	121
8.12	Entropia de amestecare în gaze ideale	121
8.13	Formularea statistică a entropiei	122
9	Viteză de reacție și afinitate chimică	125
10	Potențiale termodinamice	129
10.1	Potențiale termodinamice. Criterii generale de echilibru și selecție ale proceselor fizico-chimice	129
10.2	Potențialul termodinamic Gibbs în procese metabolice	133
10.3	Variația potențialelor termodinamice cu variabilele de stare	136
10.4	Ecuatiile statistice ale energiilor libere	139
10.5	Ecuatiile Gibbs-Helmholtz	140
11	Potențialul chimic	142
11.1	Variația potențialului chimic cu parametri asociați	147
12	Echilibrul chimic în gaze ideale	149
12.1	Legea acțiunii maselor. Izoterma de reacție	149
12.2	Deplasarea echilibrului cu parametri de stare	152
12.3	Reacții de echilibru în sisteme vii	154

13 Principiul III al termodinamicii	157
13.1 Teorema calorică Nerst	157
14 Termodinamica gazului real	163
14.1 Gazul real singular	165
14.2 Un gaz real într-un amestec de gaze	167
14.3 Variația fugacității și a coeficientului de fugacitate cu parametrii de stare	173
14.4 Ecuații de stare ale gazului real	174
15 Termodinamica fenomenologică a soluțiilor	177
15.1 Soluții perfecte (ideale)	178
15.2 Soluții diluate ideale	179
15.3 Soluții neideale	181
15.4 Funcții termodinamice de exces	182
15.5 Coeficientul osmotic	183
15.6 Calculul activității și a coeficientului de activitate din ecuația Gibbs-Duhem	184
15.7 Legătura între coeficientul de activitate al unei substanțe dizolvate și coeficientul osmotic	185
15.8 Soluții cu comportare parțial ideală	187
16 Termodinamica transformărilor de fază	189
16.1 Legea fazelor	189
16.2 Diagrame de echilibru ale sistemelor monocomponente	192
16.2.1 Punctul triplu al apei	192
16.2.2 Ordinul transformărilor de fază	193
16.2.3 Echilibre fizice în sisteme monocomponente Ecuația Clausius Clapeyron	193
16.2.4 Transformări polimorfe. Implicații terapeutice	195
16.3 Legea de distribuție Nernst	197
16.4 Echilibre izoterme lichid-vapori în sisteme cu doi componenți miscibili în orice proporție	199
16.4.1 Legea lui Raoult	199

16.4.2	Legea lui Henry	200
16.5	Echilibre izobare lichid-vapori în sisteme cu doi componenți miscibili în orice proporție	202
16.5.1	Distilarea izobară. Ecuațiile Van Laar	202
16.5.2	Ebuliometrie în soluții ideale	206
16.6	Criometrie în sisteme ideale	209
16.7	Echilibre lichid-lichid	210
16.7.1	Presiunea osmotică în sisteme ideale și neideale	210
16.7.2	Presiunea osmotică în procese fiziologice	212
16.8	Proprietăți coligative	215
16.9	Echilibre de fază în sisteme tricomponente	217
	Bibliografie	223

Principalele simboluri și notații

A	– afinitate chimică	K	– constantă de echilibru
a	– activitate termodinamică		– constantă de distribuție Nernst
	– constantă van der Waals	k	– constanta Boltzmann
B	– al II-lea coeficient virial		– constantă de viteză
b	– covolum	k_{cr}	– constantă crioscopică
C	– al III-lea coeficient virial	k_e	– constantă ebulioscopică
	– component	L	– entalpie molară relativă
C_P	– capacitate calorică molară la presiune constantă	M	– masă molară
C_V	– capacitate calorică molară la volum constant	m	– molalitate
C_m	– capacitate calorică mijlocie		– indicele politropei
c	– căldură specifică	N	– numărul lui Avogadro
	– concentrație volumetrică	n	– numărul de moli
d	– variație (diferență) infinitesimală	n_r	– număr cuantic de rotație
E	– energie internă molară	n_v	– număr cuantic de vibrație
e	– energie internă specifică	P	– presiune
F	– energie liberă molară Helmholtz		– fază
	– varianță	P_r	– presiune redusă
\mathcal{F}	– numărul lui Faraday	p	– impuls generalizat
f	– fugacitate	Q	– cantitate de căldură
G	– energia liberă molară Gibbs	Q'	– căldură necompensată
g	– greutate (în grame)	R	– constanta universală a gazelor
	– coeficient osmotic rațional	r	– coordonată generalizată
	– pondere statistică	S	– entropie molară
	– accelerația gravitației	s	– entropie specifică
H	– entalpia molară	T	– temperatură absolută (K)
h	– constanta lui Planck	t	– timp
I	– constantă de integrare		– temperatură în scala Celsius($^{\circ}C$)
i	– indicator al speciei i (în indice)	T_r	– temperatură redusă
	– spin nuclear	V	– volum molar
J	– capacitate calorică molară relativă	V_r	– volum redus
	– echivalentul mecanic al caloriei	v	– volum specific
j	– număr cuantic intern		– viteză de reacție
			– volumul unei molecule
		W	– lucrul mecanic
		x_i	– fracția molară a componentului i din sistem

Y	- mărime molară (notație generalizată)	μ_i°	- potențial chimic standard pe scala fracțiilor molare
Y	- mărime extensivă a unui ansamblu	ν_i	- coeficient stoechiometric al speciei i
\bar{Y}_i	- mărime molară parțială a unui component i din sistem	ν	- frecvență de vibrație
z	- sumă de stare (funcție de partiție) moleculară	π	- presiune osmotică
z_N	- sumă de stare molară	ρ	- densitate
Z	- factor de compresibilitate	θ	- temperatură caracteristică
α	- coeficient de dilatare termică - grad de disociere - indicator de fază (în exponent) - constantă	ϑ	- efect coligativ (crioscopic ϑ_c ; ebulioscopic ϑ_e)
β	- coeficient de compresibilitate - indicator de fază (în exponent)	Φ	- potențial termodinamic Planck
γ	- coeficient de activitate termodinamică	Ψ	- potențial termodinamic Massieu
γ_p	- coeficient de fugacitate	Ω	- probabilitate termodinamică - suprafață
δ	- mărime de abatere de la idealitate		
Δ	- operator de diferență - operator Laplace - variație stoechiometrică		
ϵ	- tensiune electromotoare - energie de interacție - sarcină electrică		
ϵ_{tr}	- energie de translație		
ϵ_r	- energie de rotație		
ϵ_v	- energie de vibrație		
ϵ_e	- energia unui nivel electronic		
ϵ_n	- energia unui nivel nuclear		
η	- randament		
λ	- grad de avansare al reacției - multiplicator Lagrange		
μ_i	- potențial chimic		
μ_i°	- potențial chimic standard pe scala presiunilor parțiale		

Introducere

De obicei fenomenele fizice și chimice sunt însoțite de degajare sau absorbție de căldură și implicit de variații ale temperaturii. Pentru simplificare, degajarea și absorbția de căldură însoțite de variația temperaturii definesc ceea ce se numește efectul termic al fenomenului.

Termodinamica este acea parte a științelor naturii care se ocupă cu studiul efectelor termice ale fenomenelor. Ea tratează toate formele de energie și materie precum și transformările acestora. Aplicarea termodinamicii la studiul fenomenelor chimice poartă numele de *termodinamică chimică*.

Termodinamica se aplică sistemelor formate dintr-un număr mare de particule care evoluează în intervale finite de timp, dar nu și sistemelor infinite (Universului), și nici la scară moleculară. În consecință mișcarea termică are loc în sisteme macroscopice.

Studiul proprietăților sistemelor termodinamice poate fi abordat prin trei căi:

a) metoda termodinamicii fenomenologice bazată pe un număr restrâns de postulate cu largi posibilități de aplicare. Aceste postulate sunt rezultatul direct al experienței și care au generat numeroase legi cu aplicații extinse, imprimând termodinamicii fenomenologice caracter de știință generală. În termodinamica fenomenologică nu se apelează la constituția moleculară a materiei.

b) metoda termodinamicii statistice născută din combinarea termodinamicii cu mecanica statistică, admite structuri atomice și moleculare pentru sisteme, soluționând deficiențele termodinamicii fenomenologice.

c) metoda termodinamicii proceselor ireversibile care este o extindere a termodinamicii la studiul proceselor fizico-chimice în desfășurare.

În ultimele decenii s-au depășit reperete tradiționale în tratările termodinamicii chimice și s-a stimulat fundamentarea și dezvoltarea unor domenii printre care un rol important îl are termodinamica ireversibilă cu aplicații directe în biochimie.

Numeroase fapte atestă că sistemele biologice sunt sensibil departe de echilibru. Deși dezvoltarea biologică nu este posibilă decât în sisteme aflate departe de echilibru, nu este imposibil să se aplice termodinamica clasică a echilibrului

la studiul fenomenelor biologice. Aceasta deoarece la toate nivelele structurii biologice, procesele vitale dinamice și ireversibile se derulează în interiorul unor structuri organizate care variază lent sau rămân practic constante. Se poate deci să se studieze structurile respective plecând de la echilibrul termodinamic.

Însăși geneza unei structuri biologice se poate reprezenta prin două stadii: biosinteza elementelor constitutive (celule, macromolecule) și ansamblarea lor într-un sistem organizat, ansamblare controlată în mare măsură termodinamic.

Capitolul 1

Noțiuni termodinamice fundamentale

1.1 Sistem termodinamic

În termodinamică se izolează imaginar sau real, corpurile care formează obiectul de studiu, de restul corpurilor. Corpul sau ansamblul de corpuri izolate se numește *sistem termodinamic*, iar corpurile din afara sistemului formează *mediul exterior*. Sistemele termodinamice se clasifică după mai multe criterii și anume:

1. După relația sistem-~~mediu~~mediul exterior:

- *Închise* (izolate): nu schimbă nici energie nici masă
- *Izolat adiabatic*: nu schimbă căldură
- *Izolat diaterm*: nu schimbă masă
- *Deschise* (neizolate): schimbă și energie și masă

2. După constituția sistemului:

- *Omogen*: cu proprietăți macroscopice identice în toată întinderea
- *Eterogen*: care prezintă variații în salturi ale proprietăților macroscopice la suprafețele de separare dintre fazele componente

3. După numărul de componenți:

- *Monocomponente* (substanțe pure)
- *Bicomponente* (binare)
- *Tricomponente* (ternare)
-
- *Multicomponente*

1.2 Funcții și variabile de stare

Starea unui sistem poate fi definită prin totalitatea proprietăților sale termodinamice.

Factorii macroscopici care caracterizează sistemul termodinamic și raportul lui cu mediul înconjurător se numesc *parametrii macroscopici termodinamici*. Parametrii termodinamici pot fi:

- *Externi*, determinați de coordonatele (poziția) corpurilor exterioare (de exemplu: volumul).
- *Interni*, determinați de mișcarea și distribuția în spațiu a particulelor care compun sistemul (de exemplu: densitatea, presiunea, energia internă).
- *Intensivi*, independenți de masa sistemului sau de numărul particulelor care îl formează (de exemplu: căldura specifică, densitatea, vâscozitatea, indicele de refracție).
- *Extensivi* (Aditivi), proporționali cu o mărime care exprimă o cantitate, sau număr de moli, când sunt raportate la cantitatea de substanță se numesc *mărimi specifice*, iar când sunt raportate la numărul de moli se numesc *mărimi molare*.

Totalitatea parametrilor macroscopici independenți determinați de starea sistemului la un moment dat, se numesc *funcții de stare*.

Starea unui sistem termodinamic caracterizată prin proprietăți macroscopice invariabile se numește *stare de echilibru termodinamic*.

Proprietățile termodinamice pot fi variabile independente și se numesc *parametrii de stare* (presiune, volum molar, temperatură), sau variabile dependente numite *funcții de stare* (energie internă, entalpie, entropie, energie liberă, entalpie liberă).

Parametrii de stare sunt corelați prin *ecuații de stare*, de exemplu, ecuația de stare a gazului ideal:

$$PV = RT \quad (1.1)$$

Forma generală a unei ecuații de stare este:

$$f(T, V, P, n) = 0 \quad (1.2)$$

Introducerea funcțiilor termodinamice amintite au permis dezvoltarea termodinamicii chimice moderne bazată pe *metoda funcțiilor termodinamice*.

O altă cale de rezolvare a problemelor termodinamice este *metoda ciclurilor*, utilizată în special în termotehnică.

1.3 Proces termodinamic

Orice modificare a unui sistem termodinamic determinată de variația unuia sau a mai multor parametrii poartă numele de *proces termodinamic*.

Procesele termodinamice se clasifică după mai multe criterii și anume:

1. După mărimea variației parametrilor de stare:

- *Diferențiale*: variații foarte mici
- *Integrale*: variații finite

2. După viteza de desfășurare a procesului:

- *Cvasistatice*: decurg cu viteză foarte mică
- *Nestatice*: decurg cu viteze finite

3. După drumul urmat de proces:

- *Reversibile*: sistemul poate fi readus din starea finală în cea inițială pe aceeași cale

- *Ireversibile*: sistemul nu mai poate fi adus în starea inițială pe drumul urmat în transformarea inversă

4. După parametrii termodinamici menținuți constanți:

- *Izoterm* ($T=\text{constant}$)
- *Izobar* ($P=\text{constant}$)
- *Izocor* ($V=\text{constant}$)
- *Adiabatic* ($Q=\text{constant}$)
- *Politrop* ($C=\text{constant}$)

1.4 Variabilele unui sistem termodinamic

Starea unui sistem termodinamic este complet determinată dacă se cunosc variabilele de stare care îl caracterizează: volumul, presiunea, temperatura și variabila de compoziție.

Atât parametrii de stare cât și funcțiile de stare au o serie de proprietăți matematice comune putând fi tratate ca variabile de stare.

Dacă $f(x, y)$ este o funcție de stare care depinde de parametrii x și y , proprietățile funcției f sunt:

- variația mărimii f într-un proces oarecare, depinde numai de starea inițială și finală a sistemului:

$$\int_1^2 df = \Delta f = f_2 - f_1 \quad (1.3)$$

unde f_1 și f_2 sunt valorile funcției în starea inițială și finală.

- variația infinitezimală a funcției f , este o diferențială totală exactă:

$$df = \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \quad (1.4)$$

Deoarece valoarea derivatelor nu depinde de ordinea derivării:

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (1.5)$$

- într-un proces ciclic, variația totală a mărimii de stare este nulă:

$$\Delta f = 0 \quad (1.6)$$

deoarece starea 1 este echivalentă cu starea 2.

Dacă funcția de stare f este constantă, din ecuația (1.4) rezultă:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = 0 \quad (1.7)$$

sau

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 0 \quad (1.8)$$

Relațiile de tip (1.3)-(1.8) au numeroase aplicații în termodinamica chimică.

1.4.1 Volumul

Volumul este o variabilă de stare extensivă, dependentă de temperatură și presiune prin ecuația termică de stare.

Pentru faze omogene pure, volumul molar depinde numai de parametrii de stare, adică $V = V(T, P)$, iar pentru faze multicomponente depinde și de numerele de moli ale componentilor: $V = V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$.

Gazele cu comportare ideală se supun unor legi simple cum ar fi:

- dependența volum-temperatură, în condiții izobare sau legea lui Gay-Lussac:

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (1.9)$$

unde $\alpha = 1/273,16$ iar V_0 volumul la 0°C și 1 atm.

- dependența volum-presiune în condiții izoterme sau legea Boyle -Mariotte:

$$(PV)_T = \text{const} \quad (1.10)$$

Forma analitică a diferențialei totale dV potrivit ecuației (1.4) pentru o fază cu compoziție constantă este:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (1.11)$$

Variația volumului cu temperatura la presiune constantă raportată la volumul de referință V_0 , definește *coeficientul de dilatare termică*, α , care este cantitatea

cu care crește unitatea de volum a unui corp, la creșterea temperaturii cu $1^{\circ}C$, în condiții izobare:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.12)$$

Din panta, invariabilă a dependenței volumului de temperatură pentru gazele ideale rezultă constanța valorii lui α în acest caz. În medii condensate, cu mici excepții, α crește cu temperatura.

Pentru lichide, dar mai ales pentru solide, α se poate exprima și în raport cu volumul corespunzător condițiilor de lucru:

$$\alpha' = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.13)$$

În asemenea cazuri diferența între α și α' este neglijabilă având în vedere diferența mică dintre V și V_0 .

Variația volumului cu presiunea la temperatură constantă raportată la un volum de referință reprezintă *coeficientul de compresibilitate izotermă*, β_T , și care este cantitatea cu care scade unitatea de volum a unui corp la creșterea presiunii cu o atmosferă în condiții izoterme:

$$\beta_T = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.14)$$

sau analog cu cazul precedent:

$$\beta'_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.15)$$

Semnul negativ al membrului al doilea al ecuațiilor (1.14) și (1.15) este determinat de scăderea volumului odată cu creșterea presiunii.

Diferența dintre β și β' este destul de importantă pentru faza gazoasă. Cu ajutorul ecuațiilor (1.12) și (1.14) variația elementară a volumului (ecuația 1.11) devine:

$$dV = V_0(\alpha dT - \beta dP) \quad (1.16)$$

Dacă variația parametrilor se compensează astfel ca volumul să rămână constant, adică $dV = 0$, se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (1.17)$$

sau

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \quad (1.18)$$

Ecuția (1.18) permite calcularea variației de presiune exercitată asupra unei faze închise într-un recipient, la ridicarea temperaturii de la valoarea T_1 la valoarea T_2 :

$$\Delta P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\alpha}{\beta} dT \quad (1.19)$$

Pentru amestecuri mecanice cu comportament ideal, volumul sistemului se compune aditiv din volumele molare ale componentelor puri:

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 + \dots + n_i V_i = \sum_{i=1}^n n_i V_i \quad (1.20)$$

1.4.2 Presiunea

Presiunea este un parametru de stare intensiv și care se definește în hidrodinamică prin componenta normală a forței care acționează pe unitatea de suprafață.

Pentru gazele ideale dependența presiune-temperatură în condiții izocore este reprezentată de legea Charles:

$$P = P_0(1 + \beta t) \quad (1.21)$$

în care $\beta = 1/273,16$.

Variațiile parțiale ale volumului cu temperatura și presiunea conținute în ecuațiile (1.9) și (1.10) se reunesc în ecuația termică de stare a gazului ideal:

$$PV = \frac{P_0 V_0}{T_0} T \quad (1.22)$$

Raportul parametrilor $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ definește *constanta universală a gazelor* R .

Termenul dimensional pentru presiune este $ML^{-1}T^{-2}$ iar pentru constanta universală a gazelor $ML^2T^{-2}K^{-1}mol^{-1}$.

În tabelul 1.1 sunt prezentate cele mai uzuale unități de măsură pentru presiune, iar în tabelul 1.2 valorile constantei universale a gazelor ideale R , în câteva unități de măsură.

Tabelul 1.1 Unități de măsură pentru presiune

	dyn/cm^2	bar	Torr (mm Hg)	atm (fizică)	at (atm tehnică) Kgf/cm^2	N/m^2	Kgf/m^2 (mmH_2O)
1 dyn/cm^2	1	10^{-6}	$7,50062 \cdot 10^{-4}$	$9,86923 \cdot 10^{-7}$	$1,01972 \cdot 10^{-6}$	10^{-1}	$1,01972 \cdot 10^{-2}$
1 bar	10^6	1	$7,50062 \cdot 10^2$	0,986923	1,01972	10^5	$1,01972 \cdot 10^4$
1 Torr(mm Hg)	$1,33322 \cdot 10^3$	$1,33322 \cdot 10^{-3}$	1	$1,31579 \cdot 10^3$	$1,35951 \cdot 10^{-3}$	$1,33322 \cdot 10^2$	13,5951
1 atm (fizică)	$1,01325 \cdot 10^6$	1,01325	$7,60000 \cdot 10^2$	1	1,03323	$1,01325 \cdot 10^5$	$1,03323 \cdot 10^4$
1 at(Kgf/cm^2)	$9,80665 \cdot 10^5$	0,980665	$7,35559 \cdot 10^2$	0,967841	1	$9,80665 \cdot 10^4$	10^4
1 N/m^2	10	10^{-5}	$7,50062 \cdot 10^{-3}$	$9,86923 \cdot 10^{-6}$	$1,01972 \cdot 10^{-5}$	1	0,101972
1 $Kgf/m^2(mmH_2O)$	98,0665	$9,80665 \cdot 10^{-5}$	$7,35559 \cdot 10^{-2}$	$9,67841 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	9,80665	1

- Pentru accelerația gravitațională s-a luat valoarea standard $g = 980,665 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$, independentă la latitudinea geografică.

Tabelul 1.2 Valorile numerice ale constantei universale a gazelor R

Unități	$erg \cdot mol^{-1}K^{-1}$	J(abs) $mol^{-1}K^{-1}$	J(int) $mol^{-1}K^{-1}$	$cal_{15} \cdot mol^{-1}K^{-1}$	$cm^3 \cdot atm \cdot mol^{-1}K^{-1}$	$l \cdot atm \cdot mol^{-1}K^{-1}$
Valori	$8,3144 \cdot 10^7$	8,3144	8,3128	1,98719	82,0567	0,0820547

- Unitățile internaționale (int) au fost selecționate prin înțelegere internațională în raport cu standardele de laborator și s-au considerat, în anul 1908 echivalente cu valorile absolute (abs). Astăzi în urma creșterii preciziei măsurărilor, unitățile internaționale nu mai concordă cu cele absolute, așa cum reiese și din acest tabel.
- cal_{15} (caloria la $15^{\circ}C$) reprezintă cantitatea de căldură necesară creșterii temperaturii unui gram de apă de la $14,5$ la $15,5^{\circ}C$.

Reluând ecuația (1.18) se poate defini *coeficientul de creștere al presiunii cu temperatura*.

$$\chi = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.23)$$

sau

$$\chi' = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.24)$$

1.4.3 Temperatura. Principiul zero al termodinamicii

Spre deosebire de presiune, temperatura privită ca mărime globală a intensității mișcărilor termice ale moleculelor, nu poate fi exprimată prin mărimi simple.

Temperatura este o variabilă de stare intensivă și are caracter statistic. La parametrii externi constanți, temperatura unui corp crește odată cu energia lui cinetică.

Două sisteme au temperaturi egale, dacă rămân în echilibru termic la contactul lor. Dacă se aduc în contact termic două sisteme închise cu temperaturi diferite, în fiecare din sisteme au loc modificări, în urma variației parametrilor de stare sau a redistribuirii căldurii între sisteme până la stabilirea echilibrului termic în noul sistem caracterizat prin aceeași temperatură a corpurilor în contact.

Un postulat termodinamic fundamental afirmă că dacă un corp A este în echilibru termic cu un corp B, iar acesta în echilibru termic cu un corp C, atunci și corpul A este în echilibru cu corpul C.

Cu alte cuvinte se poate spune că două corpuri care sunt în echilibru termic cu un al treilea, vor fi în echilibru termic și între ele.

Postulatul acesta presupune deci că toate corpurile aflate în echilibru termic au un parametru comun și acesta este *temperatura*. Acest postulat constituie baza teoretică a noțiunii de temperatură și a fost denumit *Principiul zero al termodinamicii*.

Denumirea se explică prin faptul că necesitatea de a exprima acest adevăr ca pe un principiu aparte s-a impus relativ târziu după ce principiile I și II au fost formulate și nu se mai putea schimba ordinea de numerotare.

Din principiul zero rezultă că dacă mărimile P și V , caracteristice unui anumit corp au valori perfect definite, temperatura lui trebuie să fie și ea perfect definită.

Între cele trei variabile P,V și T există o relație de dependență de forma:

$$F(P, V, T) = 0 \quad (1.25)$$

sau explicit:

$$T(P, V) = 0 \quad (1.26)$$

Cu alte cuvinte, temperatura este o funcție de stare de variabile P și V.

Stabilirea echilibrului termic între corpurile separate diatermic stă la baza termometriei. La contactul termic dintre două sisteme care diferă prin masa lor, corpul mare numit *rezervor de căldură (termostat)* își menține practic proprietățile neschimbate pe când proprietățile corpului mic, numit *termometru*, variază sensibil.

Variația unei proprietăți a corpului ales ca termometru, în funcție de temperatură, servește pentru măsurarea cantitativă a temperaturii.

Proprietatea corpului ales ca termometru poate fi: presiunea unui gaz la volum constant, volumul unui gaz la presiune constantă, rezistența electrică a unui conductor (de platină, cupru sau nichel) la presiune și tensiune constante, tensiunea electromotoare a unui termocuplu, etc.

Temperatura în *scala Celsius* (centigradă) se notează cu t , iar în *scala Kelvin* cu T (temperatura absolută sau termodinamică).

Temperatura pe scala Celsius are ca unitate gradul Celsius ($^{\circ}\text{C}$), iar temperatura termodinamică gradul Kelvin (K).

Correspondența celor două scale termometrice este:

$$T = 273,16 + t \quad (1.27)$$

unde 273,16 K (exact) este punctul triplu al apei.

1.4.4 Variabila de compoziție

În termodinamica chimică parametrul de compoziție se redă frecvent în:

- *Fracție molară* definită ca raportul dintre numărul de moli al componentului considerat și numărul de moli al componentelor prezente în sistem:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=r} n_i} \quad (1.28)$$

$$\sum_{i=1}^{i=r} x_i = 1$$

Astfel compoziția unui amestec omogen format din r componente este definită dacă se cunosc $(r - 1)$ fracții molare.

- *Molalitate*: numărul de moli de substanță i , dizolvată în 1000 g de solvent.

$$m_i = \frac{1000n_i}{n_1 M_1} \quad (1.29)$$

Mărimile solventului poartă indicele 1 (M_1 = masa moleculară a solventului).

- *Molaritate*: numărul de moli de substanță dizolvată în 1000 ml de soluție

$$c_i = \frac{1000n_i}{V} \quad (1.30)$$

unde V este volumul soluției care conține n_i moli de dizolvat din specia i .

Densitatea unei soluții cu i componente este:

$$\rho = \frac{\sum_i n_i M_i}{V} \quad (1.31)$$

Între acești parametri intensivi se pot stabili corelații de tipul: $x_2 = x_2(m_2)$; $x_2 = x_2(c_2)$; $m_2 = m_2(c_2)$ (pentru soluții binare).

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2}{\frac{1000}{M_1} + m_2} = \frac{M_1 m_2}{1000 + M_1 m_2} \quad (1.32)$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{c_2}{\frac{1000\rho - c_2 M_2}{M_1} + c_2} = \frac{c_2 M_1}{1000\rho + c_2(M_1 - M_2)} \quad (1.33)$$

$$m_2 = \frac{1000n_2}{n_1 M_1} = \frac{1000c_2}{1000\rho - c_2 M_2} = \frac{c_2}{\rho - \frac{c_2 M_2}{1000}} \quad (1.34)$$

1.5 Lucru mecanic. Căldura

În cursul proceselor termodinamice sistemul schimbă energie cu mediul exterior sub formă de lucru mecanic, W , sau sub formă de căldură, Q .

Convențional se atribuie schimburilor energetice ale sistemelor cu mediul un anumit semn: atât energia calorică cât și lucrul mecanic primite de sistemul care este sediul transformărilor sunt considerate pozitive, în timp ce cantitățile de energie cedate în exterior sunt negative.

Termodinamica preia definiția lucrului mecanic din mecanică:

$$\vec{d}W = -Fdl = -P \cdot Sdl = -PdV \quad (1.35)$$

Semnul "-" respectă următoarea convenție: lucrul mecanic cedat de sistem este negativ când direcția forței coincide cu direcția mișcării.

Notăția \vec{d} indică faptul că lucrul mecanic depinde de drumul urmat de proces, deci nu este diferențială totală exactă.

Dacă mișcarea are loc de-a lungul unei traiectorii oarecare AB, lucrul mecanic va fi:

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} PdV \quad (1.36)$$

Modificarea stării de încălzire a unui corp, sau cu alte cuvinte a temperaturii lui se mai poate face și prin conductibilitate termică, prin radiație, nu numai prin efectuare de lucru mecanic, care în aceste cazuri aparent nu mai are nici un rol. În aceste cazuri se spune că ridicarea temperaturii corpului s-a făcut prin schimbarea unei cantități de căldură. Astfel, cantitatea de căldură reprezintă energia care se transmite de la un corp la altul prin contact sau prin radiație.

În esență, prin transmiterea căldurii, este vorba tot de un lucru mecanic, efectuat însă la scară moleculară, prin mișcarea haotică a moleculelor.

Se utilizează noțiunea de schimb de căldură din motive de ordin istoric, pentru că în fond este schimb de energie. Nu există o diferență esențială între căldură și energie, ele se măsoară în aceleași unități.

În tabelul 1.3 sunt prezentate relațiile între diferite unități de energie.

Tabelul 1.3 Relații între diferite unități de energie

Unități	cal_{15}	cal(int)	cal(NBS)	Erg= 10^{-7} J(abs)	J(int)	Kwh (abs)	l· atm
1 cal_{15}	1	0,99969	1,0004	$4,1855 \cdot 10^7$	4,1847	$1,1626 \cdot 10^{-6}$	$4,1308 \cdot 10^{-2}$
1 cal(int)	1,0003	1	1,0007	$4,1868 \cdot 10^7$	4,1860	$1,1630 \cdot 10^{-6}$	$4,1318 \cdot 10^{-2}$
1 cal(NBS)	0,99964	0,99933	1	$4,1840 \cdot 10^7$	4,1832	$1,16222 \cdot 10^{-6}$	$4,1293 \cdot 10^{-2}$
1 erg	$2,3892 \cdot 10^{-8}$	$2,3885 \cdot 10^{-8}$	$2,39006 \cdot 10^{-8}$	1	$9,9981 \cdot 10^{-8}$	$2,7777 \cdot 10^{-14}$	$9,8692 \cdot 10^{-10}$
1 J(int)	0,23896	0,23889	0,23905	$1,00019 \cdot 10^7$	1	$2,7782 \cdot 10^{-7}$	$9,8701 \cdot 10^{-3}$
1 Kwh(abs)	$8,6011 \cdot 10^5$	$8,6985 \cdot 10^5$	$8,6042 \cdot 10^5$	$3,60000 \cdot 10^{13}$	$3,5993 \cdot 10^6$	1	$3,5529 \cdot 10^4$
1 l· atm	24,208	24,202	24,217	$1,01325 \cdot 10^9$	$1,01316 \cdot 10^2$	$2,81459 \cdot 10^{-5}$	1

-cal NBS - calorie termochimică sau calorie standard, egală cu 4,1840 J(abs).

1.6 Mărimi molare parțiale

Tratarea termodinamică a sistemelor multicomponente constă în stabilirea unor relații între proprietățile componentelor în stare pură și proprietățile acestora în sistem.

În sistemele ideale proprietățile extensive ale sistemului se calculează aditiv din proprietățile componentelor puri.

În sistemele reale datorită forțelor intermoleculare, de atracție sau respingere, proprietățile extensive ale sistemului se calculează tot aditiv, dar din mărimi molare parțiale.

Proprietățile extensive ale unei faze constituite din mai mulți componenți sunt funcții de parametrii de stare și de numărul de moli ai componentelor.

Notând cu Y o proprietate termodinamică extensivă, $Y = Y(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$, variația elementară a acestei mărimi este o diferențială totală exactă și are expresia:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_i} dP + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, \dots, n_{i-1}} dn_i \quad (1.37)$$

G.N.Lewis a definit mărimea molară parțială \bar{Y}_i , a componentului i , derivata parțială a lui Y în raport cu numărul de moli ai componentului i , la T, P, n_j cu $i \neq j$ constante, deci:

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, i \neq j} \quad (1.38)$$

Această mărime reprezintă variația proprietății Y a amestecului datorită adăugării la T și P constante a unui mol de substanță i , la o cantitate foarte mare de amestec pentru ca sistemul să-și mențină compoziția constantă.

Conform definiției mărimii molare parțiale, ecuația (1.37) se scrie astfel:

$$(dY)_{T, P} = \bar{Y}_1 dn_1 + \bar{Y}_2 dn_2 + \dots + \bar{Y}_i dn_i = \sum_i \bar{Y}_i dn_i \quad (1.39)$$

Mărimea molară parțială se mai poate defini și ca limita raportului dintre creșterea unei mărimi de ansamblu și numărul de moli, Δn_i , adăugați sistemului la parametrii de stare și de compoziție constanți, când Δn_i tinde către zero:

$$\lim_{\Delta n_i \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Y}{\Delta n_i} \right)_{T, P, n_j} = \bar{Y}_i \quad (1.40)$$

1.6.1 Proprietățile mărimilor molare parțiale

· Mărimile molare parțiale sunt mărimi intensive definite ca raport a două mărimi extensive: mărimea extensivă Y și numărul de moli n_i , de exemplu:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j, i \neq j} \quad (1.41)$$

- Mărimile molare parțiale pot fi pozitive sau negative.
- Mărimile molare parțiale sunt funcții omogene de ordinul zero în raport cu numărul de moli.

Dacă un sistem este format dintr-o singură fază pură, mărimea molară parțială \bar{Y} este identică cu mărimea molară a fazei pure Y .

$$\frac{dY}{dn} = \bar{Y} = \frac{Y}{n} = Y \quad (1.42)$$

Mărimea molară parțială își pierde sensul și în cazul unui sistem multicomponent, dacă unul dintre componenți de exemplu componentul i se află în cantitate predominantă în raport cu ceilalți, deci fracția molară a componentului i tinde către unitate:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \bar{Y}_i = Y_i \quad (1.43)$$

În acest caz mărimea molară parțială se identifică cu mărimea molară.

În caz contrar când fracția molară a componentului i tinde către zero, se obține mărimea molară parțială a componentului i la diluție extremă:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \bar{Y}_i = \bar{Y}_i^0 \quad (1.44)$$

Cazurile generale cuprind situațiile pentru care $0 < x_i < 1$, adică în care $\bar{Y}_i \neq Y_i$.

În general, orice ecuație termodinamică, redată prin corelația unor mărimi molare, este valabilă și în raport cu mărimile molare parțiale corespunzătoare, în cazul unui sistem în care sunt prezente interacții.

Justificarea acestei transpuneri este chiar definiția mărimilor molare parțiale și posibilitatea de a diferenția în raport cu numărul de moli al unui component din sistem, mărimile molare conținute în ecuațiile termodinamice ale amestecurilor.

1.6.2 Ecuatii fundamentale

Prin integrarea ecuației (1.39) la compoziție constantă se obține:

$$Y_{T,P} = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2 + \dots + n_i \bar{Y}_i = \sum_i n_i \bar{Y}_i \quad (1.45)$$

Ecuția (1.45) reprezintă *Ecuția lui Gibbs* a mărimilor molare parțiale. Valoarea molară a proprietății extensive Y se obține raportând mărimea extensivă Y la numărul total de moli ai sistemului, $\sum_i n_i$:

$$\frac{Y_{T,P}}{\sum_i n_i} = Y_{T,P} \quad (1.46)$$

Ecuția (1.45) în raport cu mărimea molară Y se scrie:

$$Y_{T,P} = x_1 \bar{Y}_1 + x_2 \bar{Y}_2 + \dots + x_i \bar{Y}_i = \sum_i x_i \bar{Y}_i \quad (1.47)$$

Ecuțiile (1.45) și (1.47), permit calcularea valorii integrale Y sau Y când se cunosc mărimile molare parțiale.

Ecuția *Gibbs-Duhem* tot atât de generală ca și ecuația Gibbs corelează între ele mărimile molare parțiale ale componentilor unui sistem. Ecuția Gibbs-Duhem se obține identificând diferențiala ecuației lui Gibbs cu diferențiala totală a funcției $Y = Y(x_1, x_2, \dots, x_i)$.

Astfel diferențiala ecuației (1.47) este:

$$dY = x_1 d\bar{Y}_1 + \bar{Y}_1 dx_1 + x_2 d\bar{Y}_2 + \bar{Y}_2 dx_2 + \dots + x_i d\bar{Y}_i + \bar{Y}_i dx_i \quad (1.48)$$

iar diferențiala totală a funcției $Y = Y(x_1, x_2, \dots, x_i)$ are expresia:

$$\begin{aligned} dY &= \frac{\partial Y}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial Y}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial Y}{\partial x_i} dx_i \\ &= \bar{Y}_1 dx_1 + \bar{Y}_2 dx_2 + \dots + \bar{Y}_i dx_i \end{aligned} \quad (1.49)$$

Din identificarea ecuațiilor (1.48) și (1.49) rezultă ecuația Gibbs-Duhem:

$$\sum_i x_i d\bar{Y}_i = 0 \quad (1.50)$$

sau evident:

$$\sum_i n_i d\bar{Y}_i = 0 \quad (1.51)$$

Ecuția Gibbs-Duhem se aplică în general în formulări speciale, ușor deductibile. Astfel, dacă se derivează ecuația (1.45) în raport cu o variabilă diferită de n_i , de exemplu n_j , se obține:

$$\frac{\partial Y}{\partial n_j} = \sum_i \frac{\partial^2 Y}{\partial n_i \partial n_j} n_i + \frac{\partial Y}{\partial n_j} \quad (1.52)$$

deci:

$$\sum_i \frac{\partial^2 Y}{\partial n_i \partial n_j} n_i = 0 \quad (1.53)$$

Ecuția (1.53) se poate scrie în funcție de mărimile molare parțiale astfel:

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i} = 0 \quad (1.54)$$

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} = 0 \quad (1.55)$$

Astfel, pentru un sistem binar ecuațiile (1.54) și (1.55) se pot scrie:

$$n_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} + n_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = 0 \quad (1.56)$$

sau

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} = 0$$

și analog:

$$n_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} + n_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = 0 \quad (1.57)$$

sau

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} = 0$$

Urmărind una din aceste ecuații, de exemplu (1.56) se observă că valorile mărimilor molare parțiale ale unui sistem se condiționează reciproc:

$$\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_2} / \frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_2} = -\frac{x_2}{x_1} = -\frac{x_2}{1-x_2} \quad (1.58)$$

Dacă se reprezintă grafic \bar{Y}_1 și \bar{Y}_2 în raport cu x_2 , $\partial \bar{Y}_1 / \partial x_2$ și $\partial \bar{Y}_2 / \partial x_2$ sunt pantele celor două curbe. Panta unei curbe este astfel determinată de panta celeilalte curbe și de compoziție.

Se pot trage următoarele concluzii:

- la fracții molare egale $x_1 = x_2 = 0.5$ pantele celor două curbe sunt egale și de semn contrar.
- dacă la o compoziție dată una dintre curbe prezintă un minim, cealaltă va prezenta un maxim.

În cazul soluțiilor infinit diluate se constată următoarele particularități:

- pentru valori finite ale fracțiilor molare x_1 și x_2 , dacă panta unei curbe:

$$\partial \bar{Y}_1 / \partial x_2 = 0$$

atunci și panta celeilalte este nulă:

$$\partial \bar{Y}_2 / \partial x_2 = 0$$

- într-o soluție infinit diluată a componentului 2 în componentul 1 ($x_2/x_1 = 0$) este evident că fie $\partial \bar{Y}_1 / \partial x_2 = 0$, fie $\partial \bar{Y}_2 / \partial x_2 = -\infty$. Astfel spus, când $x_2 = 0$, fie curba lui \bar{Y}_1 devine orizontală, fie curba lui \bar{Y}_2 devine verticală.

Pentru foarte mulți compuși biochimici s-au determinat volumele molare parțiale în soluții apoase la 298,16 K, pentru diverse compoziții, iar prin extrapolare s-au obținut volumele molare parțiale la diluție infinită (vezi tabelul 1.4).

Tabelul 1.4 Volume molare parțiale ale unor produși biochimici în soluții apoase infinit diluate la 298,16K

Produsul	\bar{V}_2^0 $cm^3 \cdot mol^{-1}$	Produsul	\bar{V}_2^0 $cm^3 \cdot mol^{-1}$
Arabinoză	93, 2 ± 0, 3	L-Histidină	98, 3 ± 0, 1
Riboză	95, 2 ± 0, 1	Acetil-histidină	134, 0 ± 0, 5
D-Fructoză	110, 4 ± 0, 4	Glicil-L-alanină	92, 66 ± 0, 06
D-Glucoză	110, 5 ± 0, 3	Glicil-DL-alanină	92, 37 ± 0, 02
D- α -Alanină	60, 58 ± 0, 10	L-Cisteină	73, 45 ± 0, 03
L- α -Alanină	60, 54 ± 0, 08	L-Asparagină	78, 0 ± 0, 5
D-Triptofan	143, 82 ± 0, 13	L-Valină	90, 75 ± 0, 10
L-Serină	60, 62 ± 0, 05	DL-Acid aspartic	73, 75 ± 0, 08

1.6.3 Metode de determinare

Mărimile molare parțiale se pot determina prin metode analitice și grafice.

Pentru exemplificarea metodelor de determinare se consideră volumul drept funcție generală extensivă.

Metoda analitică

Metodele analitice presupun cunoașterea dependenței volumului de concentrație.

De exemplu, dacă volumul unei soluții este dat de o ecuație de tipul:

$$V = aV_1 + bn_2 + cn_2^{3/2} + dn_2^2$$

în care:

- a, b, c și d sunt constante caracteristice sistemului considerat;
- V_1 este volumul solventului;
- n_2 numărul de moli de substanță dizolvată.

Volumul molar parțial al substanței dizolvate se obține în virtutea definiției atribuite printr-o simplă derivare:

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = b + \frac{3}{2}cn_2^{1/2} + 2dn_2 \quad (1.59)$$

Volumul molar parțial al solventului se obține din ecuația lui Gibbs:

$$\bar{V}_1 = \frac{V - n_2\bar{V}_2}{n_1} = \frac{1}{n_1} (aV_1 - \frac{1}{2}cn_2^{3/2} - dn_2^2) \quad (1.60)$$

Metoda grafică directă

Această metodă folosește dependența dintre volumul unei soluții și molalitate. În urma analizei unui număr mare de exemple, se constată că dependența volumului total al unui sistem de compoziție nu este liniară (fig.1.1).

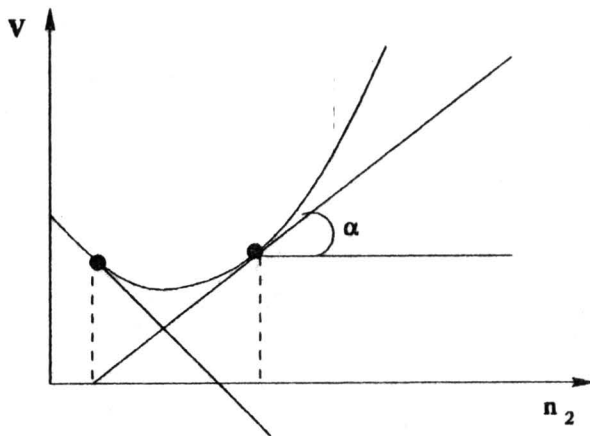


Figura 1.1 Metoda tangentei pentru evaluarea grafica a volumelor molare parțiale

Se observă o variație continuă a pantei curbei, \bar{V}_2 variind cu concentrația soluției.

Pentru o valoare arbitrar aleasă a concentrației, valoarea tangentei la curbă conduce la volumul molar parțial al substanței dizolvate:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} = \bar{V}_2$$

Metoda intersecțiilor

Metoda intersecțiilor cunoscută și sub numele de metoda ordonatei la origine a fost introdusă de Bakhuis-Roozeboom și se aplică numai în cazul componentilor miscibili în orice proporție, în sisteme binare.

În această metodă se reprezintă grafic volumul unui mol de soluție funcție de fracția molară a componentului dizolvat (fig. 1.2). La un punct al curbei se duce tangenta care intersecționează axele volumelor în punctele B pentru $x_2 = 0$ și B' pentru $x_2 = 1$.

Se demonstrează termodinamic corespondența dintre mărimile fizice (volum molar parțial) și cele geometrice: $\bar{V}_1 = AB$ și $\bar{V}_2 = A'B'$.

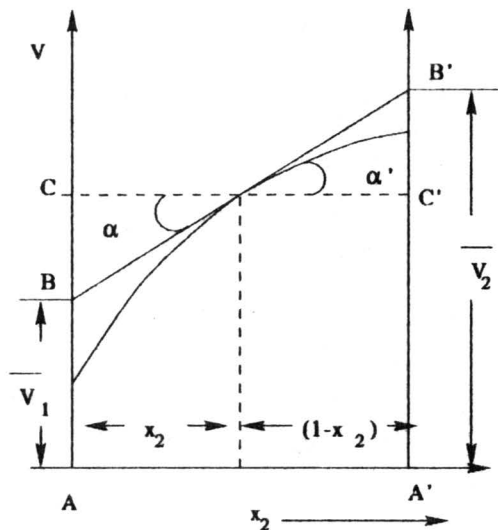


Figura 1.2 Metoda intersecțiilor pentru determinarea volumelor molare parțiale ale unui sistem binar

Corespunzător ecuației lui Gibbs volumul unui mol de soluție este:

$$V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 = (1 - x_2) \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 \quad (1.61)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x_2} = (1 - x_2) \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2} - \bar{V}_1 + x_2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2} + \bar{V}_2 \quad (1.62)$$

Dacă se ia în considerare ecuația (1.56), ecuația (1.62) devine:

$$\frac{\partial V}{\partial x_2} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1 \quad (1.63)$$

Ecuațiile (1.61) și (1.63) asociate într-un sistem de două ecuații cu două necunoscute \bar{V}_1 și \bar{V}_2 permit obținerea acestora.

$$\begin{cases} \frac{\partial V}{\partial x_2} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1 \\ V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 \end{cases}$$

Rezultă că:

$$\bar{V}_1 = V - x_2 \frac{\partial V}{\partial x_2} \quad (1.64)$$

$$\bar{V}_2 = V + x_1 \frac{\partial V}{\partial x_2} \quad (1.65)$$

Aceleași expresii se obțin pentru \bar{V}_1 și \bar{V}_2 din considerații geometrice, astfel:

$$\bar{V}_1 = AB = AC - BC = V - x_2 \operatorname{tg} \alpha = V - x_2 \frac{\partial V}{\partial x_2}$$

$$\bar{V}_2 = A'B' = A'C' + B'C' = V + (1 - x_2) \operatorname{tg} \alpha = V + x_1 \frac{\partial V}{\partial x_2}$$

1.7 Mărimi molare aparente

Mărimile molare aparente se folosesc pentru sisteme binare și sunt funcții de molaritate.

În general, mărimile molare aparente ϕ_Y se definesc prin relația:

$$\phi_Y = \frac{Y - n_1 Y_1}{n_2} \quad (1.66)$$

unde:

- Y este mărimea care caracterizează amestecul format din $n_1 + n_2$ moli;
- Y_1 este mărimea molară a componentului 1 pur;
- ϕ_Y este mărimea aparentă a compusului 2.

Într-o soluție binară formată din n_1 moli de solvent și n_2 moli de substanță dizolvată, având volumul V , volumul substanței dizolvate este $V - n_1 V_1$, adică diferența dintre volumul soluției și volumul solventului pur. Acest *volum aparent* al dizolvatului este transpus în *volum molar aparent*, ϕ_V , pentru o concentrație aleasă, prin împărțirea sa la numărul de moli de substanță dizolvată.

$$\phi_V = \frac{V - n_1 V_1}{n_2} \quad (1.67)$$

Volumul molar aparent se identifică la diluții extreme cu volumul molar parțial al substanței dizolvate, astfel pentru o soluție binară se poate scrie egalitatea:

$$\phi_{V^0} = \bar{V}_2^0 \quad (1.68)$$

Această relație se poate generaliza:

$$\phi_{Y^0} = \bar{Y}_2^0$$

Mărimile molare aparente au o utilitate termodinamică redusă dar sunt folosite uneori la calculul mărimilor molare parțiale.

Din ecuația (1.67) se poate obține volumul soluției:

$$V = n_2 \phi_V + n_1 V_1 \quad (1.69)$$

care prin derivare în raport cu n_2 duce la expresia volumului molar parțial al substanței dizolvate:

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \phi_V + n_2 \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (1.70)$$

Folosind ecuația lui Gibbs pentru volumul soluției se poate deduce și expresia lui \bar{V}_1 .

Dacă se lucrează cu concentrații exprimate în molalități, ecuația (1.70) ia forma:

$$\bar{V}_2 = \phi_V + m \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial m} \right)_{T,P,n_1} \quad (1.71)$$

Capitolul 2

Principiul întâi al termodinamicii

Principiul întâi al termodinamicii reprezintă în formularea sa cea mai generală extinderea principiului echivalenței asupra tuturor formelor de energie.

Formularea cea mai generală a principiului întâi este cea dată de Robert Mayer în 1842 sub forma: *energia nu poate fi creată din nimic și nu poate fi anihilată. Dacă dispare o energie de un anumit fel, în locul ei apare o altă formă de energie.*

Această formulare este cunoscută și sub numele de principiul conservării energiei sau al indistructibilității energiei, sau al unității energiei și al echivalenței dintre diferitele sale forme.

Rezultă că diferitele forme de energie se transformă una în alta în proporții riguros echivalente, ceea ce înseamnă că în orice sistem izolat, conținutul total de energie se menține constant.

O altă formulare a principiului întâi al termodinamicii este *imposibilitatea construirii unui perpetuum mobile de specie întâi, adică a unei mașini care să producă energie din nimic.*

Raportul de echivalență dintre căldură și lucrul mecanic a fost stabilit în experiențele clasice ale lui Joule, prin care s-a convertit energia mecanică în energie termică cu ajutorul unui agitator cu palete introdus într-un vas cu apă.

Dacă se fac o serie de experiențe de transformare a lucrului mecanic W , în căldură Q , se găsește întotdeauna între aceste două forme de energie un raport fix:

$$W_1/Q_1 = W_2/Q_2 = \dots = \text{const.} = 4,1868 \text{ J/cal} \quad (2.1)$$

Una dintre cele mai precise măsurători ale echivalentului mecanic al caloriei a

fost făcută de fizicianul român Miculescu în 1891.

Datorită echivalenței dintre diferitele forme de energie și ținând cont de convenția de semn adoptată, rezultă că într-o transformare ciclică:

$$W = -Q \quad (2.2)$$

cu condiția ca W și Q să se exprime în aceleași unități de energie.

Lucrul mecanic și căldura au aceeași valoare absolută, iar într-un proces ciclic suma celor două forme de energie este nulă.

$$W + Q = 0 \quad (2.3)$$

Dacă procesul nu este ciclic, adică starea finală B diferă de starea inițială A , căldură primită nu mai este egală cu lucrul mecanic efectuat, deci suma lor nu se mai anulează.

$$W + Q \neq 0 \quad (2.4)$$

Transformarea unui sistem poate avea loc pe căi diferite (fig.2.1). Dacă se respectă condiția de a regăsi aceeași stare inițială A și aceeași stare finală B a sistemului, într-o serie de transformări, atunci energia totală schimbată de sistem cu exteriorul este constantă.

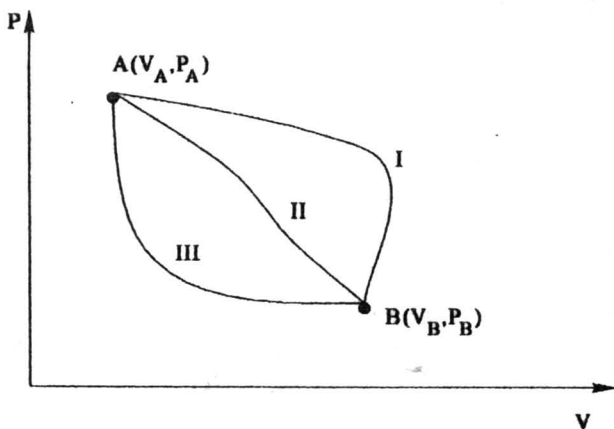


Figura 2.1 Schema unui proces ciclic

Prin definiție această energie corespunde variației de energie a sistemului:

$$\Delta E = E_B - E_A$$

Raportat la transformările urmate de sistem pe căile I, II și III se poate scrie:

$$W_I + Q_I = W_{II} + Q_{II} = W_{III} + Q_{III} = \Delta E \quad (2.5)$$

sau în general:

$$W + Q = \Delta E \quad (2.6)$$

Lucrul și căldura pot varia de la o transformare la alta, dar nu sunt variabile independente deoarece suma lor trebuie să aibă o anumită valoare, ΔE , pentru o schimbare dată a stării termodinamice.

Deci la fiecare stare a sistemului corespunde o funcție determinată cu o anumită valoare, denumită *energie internă*.

Energia internă este o proprietate caracteristică a sistemului, și este determinată statistic de mișcările moleculelor și atomilor care compun sistemul. Ea include energia de translație a moleculelor, energia tranzițiilor electronice și a nucleelor.

Energia internă nu depinde de calea pe care se realizează procesul, ea depinde numai de starea inițială și de starea finală a sistemului, este deci o *funcție termodinamică de stare*.

Energia internă a unui sistem este o funcție univocă de variabilele: temperatură, volum și variabilele de compoziție:

$$E = E(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i) \quad (2.7)$$

Variația elementară a energiei interne pentru sisteme cu compoziție constantă este:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.8)$$

Pentru sistemele cu compoziție variabilă, variația elementară a energiei are expresia:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, V} dn_i \quad (2.9)$$

Un proces în curs de desfășurare poate fi compus dintr-o serie de transformări infinitezimale. Astfel, ecuația (2.6) se poate descompune într-o infinitate de ecuații diferențiale:

$$dQ + dW = dE \quad (2.10)$$

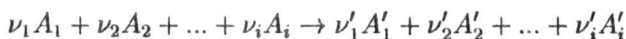
Spre deosebire de energia internă, lucrul mecanic și cantitatea de căldură care intervin în proces variază cu drumul urmat de la starea inițială la starea finală a sistemului. dQ și dW nu sunt diferențiale totale exacte, ele sunt cantități extrem de mici din energiile corespunzătoare și pentru a sugera că nu sunt diferențiale se notează fie cu δQ (δW) fie δQ (δW).

În transformările termomecanice singurele forme de energie care se iau în considerație sunt căldura și lucrul de dilatare (1.35), astfel că forma diferențială a principiului întâi este:

$$dQ = dE + PdV \quad (2.11)$$

2.1 Energia internă în reacții chimice

În cursul unei reacții chimice care se desfășoară într-un sistem închis se înregistrează o variație de energie ΔE , care se poate calcula după următoarea schemă:



în care $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i$ sunt coeficienții stoechiometrici ai reactanților A_1, A_2, \dots, A_i , iar $\nu'_1, \nu'_2, \dots, \nu'_i$ au aceeași semnificație pentru produșii de reacție A'_1, A'_2, \dots, A'_i .

Fiecare participant la reacție se caracterizează printr-o energie internă proprie: $E_1, E_2, \dots, E_i; E'_1, E'_2, \dots, E'_i$.

La momentul $t = 0$ al reacției în sistem sunt prezenți numai reactanții reprezentați prin $n_1^0, n_2^0, \dots, n_i^0$ moli. După un timp, concentrația reactanților se diminuează și apar produșii de reacție, deci în sistem sunt n_1, n_2, \dots, n_i moli reactanți și n'_1, n'_2, \dots, n'_i moli produși de reacție.

Variația de concentrație a reactanților și a produșilor de reacție într-un interval mic de timp, dt , se exprimă astfel:

$$-dn_1, -dn_2, \dots, -dn_i \text{ respectiv } dn'_1, dn'_2, \dots, dn'_i$$

Corelația numerelor de moli cu coeficienții stoichiometrici corespunzători din reacție este redată, pentru fiecare component de șirul de rapoarte egale:

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = -\frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2} = \dots = \frac{dn'_i}{\nu'_i} = d\lambda \quad (2.12)$$

Mărimea λ este o coordonată de reacție și indică gradul de desfășurare al procesului, Zemansky a denumit-o grad de reacție, iar De Donder a definit-o ca grad de avansare al reacției și are valori între 0 și 1 ($0 \leq \lambda \leq 1$).

În condiții de T și V constante variația infinitezimală a energiei interne este:

$$(dE)_{T,V} = - \left[\frac{\partial E}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial E}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial E}{\partial n_i} dn_i \right] + \left[\frac{\partial E}{\partial n'_1} dn'_1 + \frac{\partial E}{\partial n'_2} dn'_2 + \dots + \frac{\partial E}{\partial n'_i} dn'_i \right] \quad (2.13)$$

Dacă se înlocuiesc variațiile infinitezimale ale numerelor de moli ale reactanților și produșilor de reacție cu valorile corespunzătoare relației (2.12), ecuația (2.13) devine:

$$\begin{aligned} (dE)_{T,V} &= \sum_i \frac{\partial E}{\partial n'_i} \nu'_i d\lambda - \sum_i \frac{\partial E}{\partial n_i} \nu_i d\lambda \\ &= \left[\nu'_i \frac{\partial E}{\partial n'_i} - \nu_i \frac{\partial E}{\partial n_i} \right] d\lambda \end{aligned} \quad (2.14)$$

Notând $\frac{d}{d\lambda} = \Delta$, $\frac{dE}{d\lambda} = \Delta E_{T,V}$ reprezintă variația stoichiometrică a energiei interne la volum și temperatură constante, în cursul unei reacții chimice:

$$\Delta E_{T,P} = \sum_i \nu'_i \frac{\partial E}{\partial n'_i} - \sum_i \nu_i \frac{\partial E}{\partial n_i} \quad (2.15)$$

Ecuația (2.15) arată că variația stoichiometrică de energie internă, $\Delta E_{T,V}$ se calculează ca o mărime de bilanț.

2.2 Semnificația derivatelor parțiale ale energiei interne

Odată cu introducerea gradului de avansare al reacției, ecuația (2.7) ia forma:

$$E = E(T, V, n_1^0, n_2^0, \dots, n_i^0, \lambda) \quad (2.16)$$

iar variația infimitezimală a energiei se exprimă astfel:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \quad (2.17)$$

Sensul fizic al derivatelor parțiale ale energiei interne în raport cu parametrii asociați se pune în evidență combinând formularea principiului întâi (ec.2.11) cu ecuația (2.17).

Astfel se obține:

$$dQ = dE + PdV = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda + PdV$$

sau:

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \quad (2.18)$$

Dacă se consideră V și λ constante, raportul:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = C_{V,\lambda} \quad (2.19)$$

definește *capacitatea calorică* (molară) la volum și compoziție constante $C_{V,\lambda}$ și reprezintă cantitatea de căldură dată unui mol din sistem pentru a-și mări temperatura cu $1^{\circ}C$.

La T și λ constante, raportul

$$\left(\frac{dQ}{dV}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P = l_{T,\lambda} \quad (2.20)$$

definește *căldura latentă de expansiune*, $l_{T,\lambda}$, și este cantitatea de căldură care trebuie dată sistemului pentru a-și menține temperatura constantă, la creșterea volumului cu o unitate, în absența reacțiilor chimice.

Această căldură izotermă de expansiune, ale cărei dimensiuni coincid cu ale presiunii este compusă din doi termeni: unul este presiunea externă P , și celălalt $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}$ reflectă atracția reciprocă a moleculelor și se numește presiune internă. Această presiune internă este valoric mică pentru gaze reale (comparativ cu valoarea presiunii externe) și este mare pentru solide și lichide.

În sfârșit la T și V constante se obține efectul termic al reacției:

$$\left(\frac{dQ}{d\lambda}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \Delta E_{T,V} = l_{T,V} \quad (2.21)$$

În limbaj termodinamic, $\Delta E_{T,V}$ este căldura de reacție la temperatură și volum constante, care în acord cu convenția generală de semn poate fi:

$\Delta E < 0$ pentru reacții exoterme (exoenergetice)

și $\Delta E > 0$ pentru reacții endoterme (endoenergetice).

Cu ajutorul semnificațiilor derivatelor parțiale ale energiei interne ecuația (2.18) se formulează astfel:

$$dQ = C_{V,\lambda}dT + l_{T,\lambda}dV + \Delta E_{T,V}d\lambda \quad (2.22)$$

2.3 Entalpia și semnificația derivatelor sale parțiale

Este mult mai convenabil să se formuleze principiul întâi al termodinamicii alegând ca variabile independente ale sistemului presiunea și temperatura. Constanța acestor parametri de stare este mult mai frecvent întâlnită în practică, comparativ cu procesele care decurg la volum și temperatură constante.

Perechea de variabile temperatură și presiune reprezintă în cele mai multe cazuri, condițiile firești de desfășurare ale proceselor fizico-chimice.

Principiul întâi s-a adoptat condițiilor menționate, definindu-se o nouă funcție de stare, *entalpia* (în greacă înseamnă conținut caloric) căreia i se asociază variabilele T , P și λ .

Astfel, pentru un sistem cu i componente:

$$H = H(T, P, n_1^0, n_2^0, \dots, n_i^0, \lambda)$$

sau simplificat $H = H(T, P, \lambda)$.

Principiul întâi se reformulează în funcție de entalpie $H = E + PV$ astfel:

$$dH = d(E + PV) = dE + PdV + VdP \quad (2.23)$$

Ținând seama de expresia principiului întâi dată de ecuația (2.11) se obține:

$$dQ = dH - VdP \quad (2.24)$$

Entalpia se mai numește și funcția calorică a lui Gibbs conținut caloric sau căldură internă și este o proprietate extensivă a sistemului întocmai ca energia internă. De asemenea variația ei elementară se exprimă printr-o diferențială totală

exactă, ceea ce fizic înseamnă că ea depinde numai de starea inițială și finală a sistemului:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \quad (2.25)$$

Sensul fizic al derivatelor parțiale ale entalpiei în raport cu parametrii asociați se pune în evidență combinând formularea principiului întâi ecuația (2.24) cu ecuația (2.25):

$$dQ = dH - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda - VdP$$

sau:

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \quad (2.26)$$

Dacă se consideră P și λ constante, raportul

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{P,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = C_{P,\lambda} \quad (2.27)$$

definește *capacitatea calorică* (molară) la presiune și compoziție constante, $C_{P,\lambda}$, și care reprezintă cantitatea de căldură care trebuie dată unui mol din sistem pentru a-și mări temperatura cu $1^{\circ}C$.

La T și λ constante, raportul:

$$\left(\frac{dQ}{dP}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V = h_{T,\lambda} \quad (2.28)$$

definește *căldura latentă de comprimare*, $h_{T,\lambda}$, care este întotdeauna o mărime negativă și reprezintă căldura cedată de sistem la creșterea presiunii cu o unitate în urma comprimării sistemului la temperatură și compoziție constante.

Dacă se mențin constante T și P efectul termic:

$$\left(\frac{dQ}{d\lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = h_{T,P} = \Delta h_{T,P} \quad (2.29)$$

definește *căldura de reacție la temperatură și presiune constante* și reprezintă efectul termic asociat unei reacții chimice la T și P constante și care poate fi:

- $\Delta H < 0$ pentru reacții exoterme (exoenergetice)
- $\Delta H > 0$ pentru reacții endoterme (endoenergetice)

Substituind semnificațiile derivatelor parțiale ale entalpiei în ecuația (2.26), principiul întâi se formulează astfel:

$$dQ = C_{P,\lambda}dT + h_{T,\lambda}dP + \Delta H_{T,P}d\lambda \quad (2.30)$$

Ecuțiile (2.22) și (2.30) sugerează posibilitatea stabilirii unor corelații între:

$$\begin{aligned} C_{V,\lambda} &\rightarrow C_{P,\lambda} \\ l_{T,\lambda} &\rightarrow h_{T,\lambda} \\ l_{T,V} &\rightarrow h_{T,P} \\ (\Delta E_{T,V} &\rightarrow \Delta H_{T,P}) \end{aligned}$$

Pentru aceasta se consideră că dQ este căldura absorbită de sistem în urma unui proces care poate avea loc la diferite perechi de variabile: (T, V) sau (T, P) . Cele patru variabile posibile T, V, P și λ sunt legate între ele printr-o ecuație de stare $F(T, V, P, \lambda) = 0$, care explicitată în raport cu volumul este $V = V(T, P, \lambda)$.

Variația elementară a volumului va fi:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \quad (2.31)$$

Dacă ecuația (2.31) se introduce în expresia principiului întâi, formulat prin ecuația (2.22) se obține:

$$dQ = C_{V,\lambda}dT + l_{T,\lambda} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \right] + \Delta E_{T,V}d\lambda \quad (2.32)$$

Grupând convenabil termenii se poate scrie:

$$\begin{aligned} dQ &= \left[C_{V,\lambda} + l_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \right] dT + l_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP \\ &+ \left[l_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + \Delta E_{T,V} \right] d\lambda \end{aligned}$$

Această ecuație se poate egala cu ecuația (2.30), ambele reprezentând principiul întâi în variabilele T, P și λ :

$$\begin{aligned} \left[C_{V,\lambda} + l_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \right] dT + l_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left[l_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + \Delta E_{T,V} \right] d\lambda \\ = C_{P,\lambda}dT + h_{T,\lambda}dP + \Delta H_{T,P}d\lambda \end{aligned} \quad (2.33)$$

Prin identificarea variațiilor dT , dP și $d\lambda$ din ecuația (2.33) se obțin egalitățile:

$$C_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + l_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\lambda} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\lambda} + P \right] \quad (2.34)$$

$$h_{T,\lambda} = l_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\lambda} \quad (2.35)$$

sau:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\lambda} - V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\lambda} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\lambda} + P \right] \quad (2.36)$$

$$\Delta H_{T,P} = l_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda} \right)_{T,P} + \Delta E_{T,V} = \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda} \right)_{T,P} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\lambda} + P \right] + \Delta E_{T,V} \quad (2.37)$$

Dacă ecuația (2.34) se particularizează pentru gaz ideal, ținându-se seama că $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\lambda} = 0$ se obține:

$$C_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + P \frac{R}{P} = C_{V,\lambda} + R$$

$$C_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + R \quad (2.38)$$

Se obține cunoscuta relație a lui Mayer de legătură între C_P și C_V în cazul gazelor ideale.

Dacă se particularizează ecuația (2.37) pentru o reacție care are loc în sistem de gaze ideale, se obține:

$$\Delta H_{T,P} = \Delta E_{T,V} + P \Delta V_{T,P} \quad (2.39)$$

în care $\Delta V_{T,P}$ este variația stoechiometrică de volum asociată procesului considerat:

$$\Delta V = \sum_i \nu'_i \bar{V}'_i - \sum_i \nu_i \bar{V}_i$$

care pentru gaz ideal este:

$$\Delta V = V \left(\sum_i \nu'_i - \sum_i \nu_i \right) = V \Delta \nu = \frac{RT}{P} \Delta \nu \quad (2.40)$$

Astfel că relația (2.39) devine:

$$\Delta H_{T,P} = \Delta E_{T,V} + RT \Delta \nu \quad (2.41)$$

2.4 Formulări particulare ale principiului I

Principiul întâi al termodinamicii se formulează simplificat pentru procesele care decurg în condiții speciale prin menținerea constantă a unui anumit parametru de stare sau a unei mărimi termice într-un sistem monocomponent constituit dintr-un mol de gaz ideal.

2.4.1 Transformarea izotermă ($T=\text{constant}$)

Pentru procesul de destindere izotermă a unui mol de gaz ideal expresia principiului întâi (2.11) devine:

$$dQ = PdV \quad (2.42)$$

deoarece $(dE)_T = 0$, energia internă a gazului ideal este funcție exclusivă de temperatură.

Pentru o transformare integrală, ecuația (2.42) devine:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.43)$$

Cum $Q = -W$, rezultă că traviul integral este:

$$W_{1 \rightarrow 2} = -Q_{1 \rightarrow 2} = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.44)$$

Deci atât traviul cât și căldura depind numai de raportul volumelor (presiunilor) caracteristice stărilor inițială și finală ale gazului ideal.

În figura 2.2 este prezentată izoterma T în coordonate $P - V$.

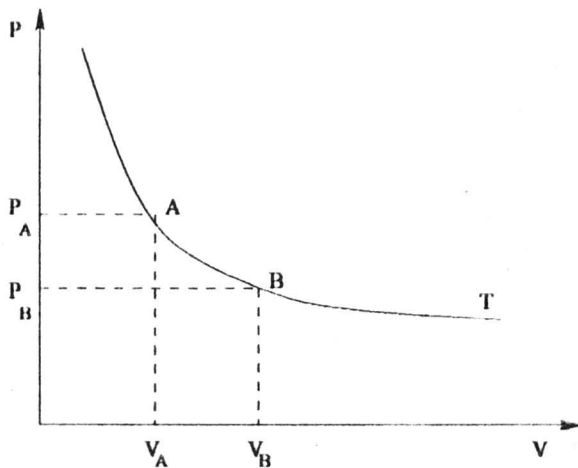


Figura 2.2 Lucrul mecanic in transformarea izoterma

Suprafețele de sub izotermă $ABV_B V_A$ și $ABP_B P_A$ sunt egale și reprezintă travaliul integral $W_{1 \rightarrow 2}$ în formulările cuprinse în ecuația (2.44).

2.4.2 Transformări izocore și izobare

Pentru un proces care are loc fără modificare de volum, $V = \text{constant}$, ecuația (2.11) devine:

$$dQ_V = dE \quad (2.45)$$

Se conferă în acest fel schimbului de căldură proprietățile unei diferențiale totale. Efectul termic integral va fi:

$$(Q_{1 \rightarrow 2})_V = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (2.46)$$

Cantitatea de căldură absorbită sau degajată de sistem afectează numai energia internă.

Ținând seama de ecuația (2.22), schimbul integral de căldură pentru un mol de gaz ideal, în condițiile date va fi:

$$(Q_{1 \rightarrow 2})_V = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,\lambda} dT \quad (2.47)$$

În transformările izobare $P = \text{constant}$, ecuația (2.24) se scrie:

$$(dQ)_P = dH \quad (2.48)$$

$(dQ)_P$ devenind diferențială totală exactă.

Efectul termic integral măsoară variația de entalpie a sistemului, adică:

$$(Q_{1 \rightarrow 2})_P = \Delta H \quad (2.49)$$

Travaliul integral va fi:

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P\Delta V = -P(V_2 - V_1) \quad (2.50)$$

și se poate ilustra grafic (figura 2.3), prin suprafața $AV_A V_B B$.

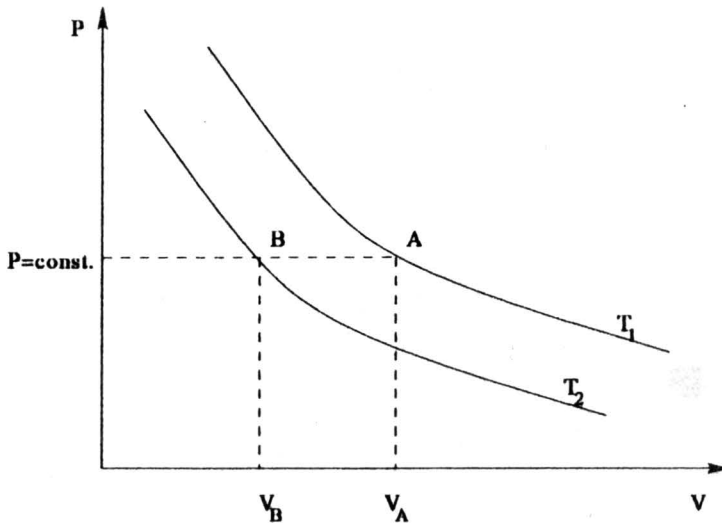


Figura 2.3 Lucrul mecanic în procesul izobar pentru gazul ideal

Cu ajutorul ecuației (2.30), efectul termic integral se poate scrie astfel:

$$(Q_{1 \rightarrow 2})_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (2.51)$$

2.4.3 Transformarea adiabată

Procesele adiabate sunt cele care decurg fără schimb de căldură cu mediul înconjurător, adică $dQ = 0$.

Astfel ecuația (2.11) devine:

$$dE + PdV = 0; \quad dE = -PdV \quad (2.52)$$

Această ecuația în cazul gazului ideal este:

$$C_{V,\lambda} dT = -PdV = -RT \frac{dV}{V} \quad (2.53)$$

Ținând seama de relația lui Mayer: $C_P - C_V = R$ și considerând coeficientul de adiabaticitate $\gamma = C_P/C_V$, ecuația (2.53) devine:

$$C_V dT = -T(C_P - C_V) \frac{dV}{V}$$

adică:

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

Această ecuație diferențială se mai poate scrie și sub forma:

$$d \ln T = -d \ln V^{\gamma-1}$$

Prin integrare se obține ecuația adiabată scrisă în perechea de variabile (T,V)

$$\ln T = -\ln V^{\gamma-1} + \ln \text{const.}$$

$$\ln TV^{\gamma-1} = \ln \text{const.}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (2.54)$$

Pentru obținerea ecuației adiabatei în perechea de variabile (P, V) se ține seama de relațiile:

$$C_P - C_V = R$$

și $C_P/C_V = \gamma$ care duc la expresia lui C_V sub forma:

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (2.55)$$

Substituind ecuația (2.55) în (2.53) se poate scrie:

$$\frac{RdT}{\gamma - 1} = -PdV \text{ sau } RdT = -(\gamma - 1)PdV \quad (2.56)$$

Dar pentru un mol de gaz ideal în virtutea legii generale $PV = RT$:

$$RdT = PdV + VdP \quad (2.57)$$

Substituind ecuația (2.57) în (2.56) se obține:

$$PdV + VdP = -\gamma PdV + PdV$$

$VdP = -\gamma PdV$, separând variabilele se poate scrie:

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

sau:

$$d \ln P = -d \ln V^\gamma \quad (2.58)$$

Integrarea ecuației (2.58) duce la expresia adiabatei în PV, cunoscută sub numele de ecuația lui Poisson.

$$\ln P = -\ln V^\gamma + \ln \text{const.}$$

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (2.59)$$

Utilizând fie ecuația (2.54), fie (2.59) cu ajutorul legii generale a gazului ideal, se obține și cea de-a treia adiabată, în perechea de variabile T, P , sub forma:

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const.} \quad (2.60)$$

Travaliul care însoțește o transformare adiabată pentru un gaz ideal este o consecință directă a ecuației (2.52).

Pentru o transformare integrală:

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \text{const} \frac{dV}{V^\gamma} = -\frac{\text{const}}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \quad (2.61)$$

Se poate face următoarea considerație:

$$PV^\gamma = PV \cdot V^{\gamma-1} = RT \cdot V^{\gamma-1} = \text{const.}$$

$$V^{1-\gamma} = \frac{RT}{\text{const}}$$

Cu aceasta ecuația (2.61) devine:

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\frac{R}{1-\gamma} (T_2 - T_1) = \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \quad (2.62)$$

În situația în care intervalul de temperatură considerat $T_2 - T_1$, este atât de mic încât C_V este o constantă, lucrul mecanic se poate calcula și cu relația:

$$W_{1 \rightarrow 2} = C_V (T_2 - T_1) \quad (2.63)$$

2.4.4 Transformarea politropă

Cuvântul politrop provine din combinarea cuvintelor gracești „poly”- multe și „tropos”- căi (schimbări), și îi conferă procesului politrop calitatea de a cuprinde mai multe schimbări. Transformarea politropă este în măsură să fundamenteze toate celelalte transformări prezentate.

În procesele politrope capacitatea calorică $C(m)$ a sistemului rămâne constantă:

$$C(m) = \frac{dQ}{dT} = \text{const} \quad (2.64)$$

Din categoria proceselor politrope fac parte două tipuri fundamentale: procesele adiabate și izoterme (v. 2.4.1 și 2.4.3).

Procesele izocore și izobare sunt considerate în categoria celor politrope numai în cazul gazelor ideale.

Din expresiile capacității calorice și ale principiului întâi (2.11) și (2.24) pentru un gaz ideal rezultă:

$$C(m)dT = C_V dT + PdV \quad (2.65)$$

$$C(m)dT = C_P dT - VdP \quad (2.66)$$

Aceste ecuații se mai pot scrie și sub forma:

$$[C(m) - C_V]dT = PdV \quad (2.67)$$

$$[C(m) - C_P]dT = -VdP \quad (2.68)$$

În transformarea politropă variază atât presiunea cât și volumul.

Făcând raportul ecuațiilor (2.68) și (2.67) și grupând termenii se obține:

$$\frac{C(m) - C_P}{C(m) - C_V} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (2.69)$$

Raportul

$$\frac{C(m) - C_P}{C(m) - C_V} = m \quad (2.70)$$

definește indicele de politropie, care în funcție de procesul politrop luat în considerare poate lua valori între $-\infty$ și ∞ . Cu definiția coeficientului de politropie, și integrare, ecuația (2.69) conduce la:

$$m \ln V + \ln P = \ln \text{const}$$

sau

$$PV^m = const \quad (2.71)$$

Prelucrând această ecuație cu ajutorul ecuației de stare a gazului perfect se obțin politropele în variabilele T, V și T, P :

$$TV^{m-1} = const \quad (2.72)$$

$$TV^{\frac{1-m}{m}} = const \quad (2.73)$$

Din ecuația (2.70) se poate deduce capacitatea calorică a sistemului în funcție de indicele politropiei:

$$C(m) - C_P = mC(m) - mC_V$$

sau încă:

$$C(m) - C_V - R = mC(m) - mC_V$$

$$C(m) = \frac{R}{1-m} + C_V \quad (2.74)$$

Se disting următoarele cazuri:

- a) $m = 0$, $C(m) = R + C_V = C_P$, ceea ce înseamnă $P = const$, adică transformare izobară.
- b) $m \rightarrow \infty$, $C(m) = C_V$, adică $V = const$; transformarea fiind izocoră.
- c) $m = 1$, $C(m) \rightarrow \infty$, ceea ce înseamnă că $dQ/dT \rightarrow \infty$, $dT = 0$ adică $T = const$ și deci transformarea este izotermă.
- d) pentru transformarea adiabată m s-a notat cu γ , $\gamma = C_P/C_V$.

Lucrul mecanic în procesul politrop este:

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Urmând același mod de calcul ca la transformarea adiabată se obține:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{R}{m-1} (T_2 - T_1) \quad (2.75)$$

Efectul termic asociat transformării politrope se calculează din ecuația principiului întâi al termodinamicii:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (2.76)$$

Făcând calculele corespunzătoare se obține:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = C_V(T_2 - T_1) + \frac{R}{1 - m}(T_2 - T_1) \quad (2.77)$$

care se mai poate exprima și sub forma:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = C_V \frac{\gamma - m}{1 - m}(T_2 - T_1), \text{ cu } \gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad (2.78)$$

Capitolul 3

Noțiuni de termodinamică statistică

3.1 Probabilitate termodinamică. Distribuția energiei.

Un sistem fizico-chimic format dintr-un număr foarte mare de particule elementare, în general molecule, poate fi studiat din două puncte de vedere: microscopic și macroscopic.

Din punct de vedere microscopic interesează poziția, viteza, energia, etc., fiecărei particule în parte, ceea ce constituie *microstarea sistemului*.

Macroscopic nu se urmărește comportarea moleculelor individuale, ci rezultatul global reprezentat de proprietățile macroscopice ca: presiunea, temperatura, energia internă, etc.. Mulțimea valorilor acestora definește *macrostarea sistemului*.

În termodinamica statistică se stabilesc corelații între proprietățile microscopice (*microstări*) ale particulelor și proprietățile macroscopice ale sistemului (*macrostări*).

Se poate considera un exemplu foarte simplu și anume un sistem format din patru particule identice. Din punct de vedere cuantic, fiecărei molecule îi sunt accesibile patru nivele energetice de valori convenționale: $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon$.

Se impune condiția ca sistemul să aibă energia totală constantă 3ε . Sunt posibile mai multe distribuții ale moleculelor pe nivelele energetice disponibile, adică

o serie de microstări ale sistemului compatibile cu macrostarea dată, deci energie totală constantă și număr total de particule fixat.

Se poate prezenta sugestiv prin schema:

Nivelul energetic	Numărul de particule de pe fiecare nivel		
	Distribuția I	Distribuția II	Distribuția III
0	3	2	1
ε	0	1	3
2ε	0	1	0
3ε	1	0	0
Numărul de microstări	4	12	4

Numărul total de microstări: $4 + 12 + 4 = 20$

Moleculele aflate pe un nivel energetic formează populația nivelului respectiv. Dacă particulele sunt discernabile, adică sunt identice dar discernabile prin coordonatele lor de poziție (de exemplu fiecare colorată diferit) au rezultat numărul de microstări pentru fiecare distribuție respectiv numărul total, prin permutările celor patru particule între ele.

Din analiza combinatorie este problema combinațiilor de N obiecte luate câte N_1, N_2, \dots, N_i , adică:

$$C_{max} = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_i!} \quad (3.1)$$

Având în vedere că numărul N este foarte mare, numărul de combinații este practic egal cu numărul combinațiilor corespunzătoare stării de probabilitate maximă. Din acest motiv se realizează studiul stării celei mai probabile (starea de echilibru) care permite stabilirea funcției de partiție $N_i = N_i(\varepsilon, g_i)$, unde g_i este ponderea statistică sau grad de degenerescență al unui nivel energetic (numărul stărilor cuantice care corespund aceluiași nivel energetic). În această stare numărul maxim de combinații se identifică cu *probabilitatea termodinamică*, Ω .

$$C_{max} = \Omega \quad (3.2)$$

În exemplul reprezentat schematic $N = 4, i = 4$, astfel aplicând relația (3.1) se

obține:

$$C_I = \frac{4!}{3!0!0!1!} = 4; C_{II} = \frac{4!}{2!1!1!0!} = 12; C_{III} = \frac{4!}{1!3!0!0!} = 4$$

În cazul nivelelor neocupate, populația este zero, dar deoarece $0! = 1$, produsul factorialilor nu se anulează. Deci: $C_{max} = 20$.

Dacă se ia în considerare că fiecare stare de energie este degenerată de g_i ori, cu ajutorul relațiilor (3.1) și (3.2) se obține pentru particulele discernabile relația:

$$\Omega_{dis} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (3.3)$$

În ipoteza indiscernabilității particulelor valoarea probabilității termodinamice se reduce de $N!$ ori, adică:

$$\Omega_{indis} = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (3.4)$$

Pentru a calcula funcțiile termodinamice ale unui sistem macroscopic trebuie stabilit care este energia permisă unei molecule în sistem și cum sunt moleculele distribuite între nivelele energetice.

Prima problemă se clarifică prin rezolvarea ecuației *Schrödinger* pentru mișcările moleculelor și mișcările din interiorul moleculelor, ținând seama de limita de separație a volumului sistemului.

În ceea ce privește modul de distribuție a moleculelor pe diferite nivele energetice se adoptă diferite legi de distribuție statistice: legea de distribuție Maxwell-Boltzmann, legea Fermi-Dirac sau Bose-Einstein.

Legile de repartiție se stabilesc în cadrul fiecărei statistici, urmând același mod de calcul. Astfel, în statistica Maxwell-Boltzmann se consideră următoarele condiții impuse sistemului:

-conservarea numărului de particule

$$N = \sum_i N_i \quad (3.5)$$

-aplicarea principiului întâi unui sistem perfect sau unui sistem în care sunt prezente interacții slabe.

$$E = \sum_i N_i \epsilon_i \quad (3.6)$$

Prin logaritizarea relației (3.4) se obține:

$$\ln \Omega = \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i! \quad (3.7)$$

Aplicând aproximația lui Stirling $N! \cong \left(\frac{N}{e}\right)^N$, pentru N foarte mare, în forma logaritmică:

$$\ln N! = N(\ln N - 1) = N \ln N - N \quad (3.8)$$

Cu această aproximație, relația (3.7) devine:

$$\ln \Omega = \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \quad (3.9)$$

sau:

$$\ln \Omega = \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N \quad (3.10)$$

În cazul respectării condițiilor (3.5) și (3.6), la valori stabilite ale lui ε și g , în ecuația (3.10) sunt variabile numai valorile N_i .

Pentru a avea un maxim trebuie ca:

$$d \ln \Omega = 0 \quad (3.11)$$

adică, folosind ecuația (3.10) se obține:

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \sum_i d \left(N_i \ln \frac{g_i}{N_i} \right) = \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \sum_i N_i \left(\frac{-\frac{g_i}{N_i^2}}{\frac{g_i}{N_i}} \right) dN_i \\ &= \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i - \sum_i dN_i = \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i \end{aligned}$$

Numărul de particule se conservă și deci $\sum_i dN_i = 0$.

Relația (3.11) se scrie deci:

$$\sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i = 0 \quad (3.12)$$

Din ecuațiile (3.5) și (3.6) rezultă că:

$$\sum_i dN_i = 0 \quad (3.13)$$

și:

$$\sum_i \varepsilon dN_i = 0 \quad (3.14)$$

Matematic problema se rezolvă prin metoda Lagrange, adică se înmulțesc ecuațiile de condiții cu multiplicatori nedeterminați: ecuația (3.13) se înmulțește cu $(-\alpha)$, ecuația (3.14) cu $(-\beta)$. Prin adunarea ecuațiilor de condiție extremă a probabilității se obține:

$$(3.12) + (3.13)(-\alpha) + (3.14)(-\beta) = 0$$

Adică:

$$\sum_i (\ln \frac{g_i}{N_i} - \alpha - \beta \epsilon_i) dN_i = 0 \quad (3.15)$$

care conduce la:

$$\ln \frac{g_i}{N_i} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0 \quad (3.16)$$

sau

$$\ln \frac{N_i}{g_i} = -(\alpha + \beta \epsilon_i) \quad (3.17)$$

$$N_i = g_i e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \quad (3.18)$$

Ecuația (3.18) arată că numărul de particule care aparțin unui nivel energetic, la echilibru, este proporțional cu ponderea statistică a nivelului respectiv și variază exponențial cu energia aceluși nivel.

Dacă ecuația (3.18) se însumează pentru toate nivelele energetice se obține:

$$N = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (3.19)$$

de unde urmează că:

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{N}{z} \quad (3.20)$$

Suma de la numitor, z , are rol fundamental în mecanica statistică și se numește *sumă de stare*.

Ecuația (3.20) dă semnificația operatorului Lagrange.

$$-\alpha = \ln \frac{N}{z} \quad (3.21)$$

Substituind ecuația (3.20) în ecuația (3.18) se obține legea de distribuție (reparti Maxwell-Boltzmann):

$$N_i = \frac{N g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{z} \quad (3.22)$$

care spune că numărul moleculelor pe care se repartizează energia ϵ_i , este proporțional cu numărul total de molecule, cu factorul Boltzmann, $e^{-\beta\epsilon_i}$, și invers proporțional cu suma de stare.

Din ecuațiile (3.12) și (3.16) se obține:

$$d \ln \Omega = \sum_i \beta \epsilon_i dN_i + \alpha \sum_i dN_i = \beta dE \quad (3.23)$$

Deci $\beta = \frac{d \ln \Omega}{dE}$.

Se știe că $S = k \ln \Omega$ deci $dS = k d \ln \Omega$, și în același timp din expresia variației de entropie dată de principiul al II-lea $(\partial S / \partial E)_V = \frac{1}{T}$, astfel că se obține semnificația operatorului Lagrange β :

$$\beta = \frac{dS}{k dE} = \frac{1}{kT} \quad (3.24)$$

În felul acesta legea de repartiție Maxwell-Boltzmann se scrie:

$$N_i = \frac{N g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{z} \quad (3.25)$$

În mecanica cuantică, particulele sunt indiscernabile, astfel încât nu se mai poate pune problema care din ele ocupă o anumită stare energetică, ci numai câte sunt în această situație. În plus, pentru particulele de spin impar (electroni, protoni, neutroni, etc.) principiul de exclusivitate al lui Pauli mai impune restricția că într-o anumită stare cuantică (incluzând și orientarea spinului) nu se poate găsi decât o singură particulă. Ca urmare a acestor concepte s-au dezvoltat două statistici noi. Statistica Fermi-Dirac, valabilă pentru particule de spin impar și presupune că fiecare stare energetică poate avea cel mult un ocupant, iar ocupanții nu se pot distinge unul de altul. În aceste condiții numărul de particule, fermionii care ocupă nivelul energetic ϵ_i este:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} + 1} \quad (3.26)$$

Raportul N_i/g_i , reprezintă densitatea medie de ocupare a nivelului i , iar relația (3.26) își păstrează valabilitatea și dacă se renunță la gruparea nivelelor în benzi, tratând fiecare nivel în mod izolat, adică luând $g_i = 1$. Atunci desigur, valoarea medie a lui N_i va fi un număr subunitar.

Statistica Bose-Einstein, se aplică la particulelor cu spin par (fotoni, deutoni, helioni, etc.) consideră de asemenea particulele indiscernabile, dar fiecare stare de energie poate avea oricâți ocupați.

În acest caz numărul de particule, bozoni, care ocupă nivelul energetic ϵ_i , este:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} - 1} \quad (3.27)$$

Comparând cele două expresii (3.26) și (3.27) se vede că ele diferă numai prin semnul unității de la numitor.

Un caz limită interesant este acela când exponențiala de la numitor are valori mult mai mari decât unitatea, astfel că aceasta din urmă poate fi neglijată în primă aproximație. Se obține în acest caz în ambele statistici formula limită:

$$N_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}$$

care nu este alta decât relația (3.18) din statistica clasică.

3.2 Sume de stare (Funcții de partiție)

Suma de stare este o mărime adimensională, calculul ei fiind foarte simplu pentru sisteme în care se prevede independența și discernabilitatea particulelor. În acest caz energia sistemului este aditivă:

$$\epsilon = \epsilon_{tr} + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e + \epsilon_n \quad (3.28)$$

unde:

- ϵ_{tr} energia de translație a centrului de masă a moleculelor
- ϵ_r energia proprie pentru rotația moleculei în jurul centrului de masă
- ϵ_v energia de vibrație a atomilor în molecule
- ϵ_e energia tranzițiilor electronice
- ϵ_n energia mișcărilor nucleare.

Admițând independența dintre diferitele mișcări (ecuația 3.28) suma de stare se exprimă în forma:

$$z = \sum_i g_{tr} e^{-\epsilon_{tr}/kT} \sum_i g_r e^{-\epsilon_r/kT} \sum_i g_v e^{-\epsilon_v/kT} \sum_i g_e e^{-\epsilon_e/kT} \sum_i g_n e^{-\epsilon_n/kT} \quad (3.29)$$

sau:

$$z = \sum_i g_{tr} g_r g_v g_e g_n e^{-\frac{\epsilon_{tr} + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e + \epsilon_n}{kT}} = z_{tr} z_r z_v z_e z_n \quad (3.30)$$

La calculul sumelor de stare se ia convențional, ca origine a energiei ($\epsilon = 0$) starea fundamentală a particulei.

3.2.1 Suma de stare de translație

$$z_{tr} = \sum_0^{\infty} g_{tr} e^{-\frac{\epsilon_{tr}}{kT}} \quad (3.31)$$

Dar

$$\epsilon_{tr} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (3.32)$$

în care:

- n_x, n_y, n_z sunt numere cuantice de translație, numere întregi și pozitive
- a, b, c sunt laturile paralelipipedului care constituie volumul ocupat de particule
- m este masa particulei
- h este constanta lui Planck

De asemenea:

$$g_{tr} = 1 \quad (3.33)$$

Cu ecuațiile (3.32) și (3.33), suma de stare de translație (3.31) devine:

$$z_{tr} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mK^2T} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)}$$

sau

$$z_{tr} = \sum_{n_x=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2 n_x^2}{8mK^2T}} \sum_{n_y=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2 n_y^2}{8mK^2T}} \sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2 n_z^2}{8mK^2T}} \quad (3.34)$$

Cum raportul:

$$\frac{h^2}{8mK^2T a^2} = \theta_{tr}$$

numit temperatură caracteristică de translație, are o valoare foarte mică, pentru o moleculă de gaz în condiții normale este de ordinul de mărime $10^{-16}K$, sumele din ecuația (3.34) pot fi transpuse în integrale, adică:

$$z_{tr} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2 n_x^2}{8mKTa^2}} dn_x \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2 n_y^2}{8mKTb^2}} dn_y \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2 n_z^2}{8mKTc^2}} dn_z \quad (3.35)$$

Cele trei integrale sunt identice:

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2 n_x^2}{8mKTa^2}} dn_x$$

Se face schimbarea de variabilă:

$$x^2 = \frac{h^2 n_x^2}{8mKTa^2}$$

și deci:

$$dn_x = \frac{2ax(2mkT)^{1/2}}{h}$$

Astfel

$$I_1 = \frac{2a(2mkT)^{1/2}}{h} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx$$

Integralele de acest tip sunt integrale Poisson:

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Se obține pentru I_1 expresia:

$$I_1 = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} a}{h} \quad (3.36)$$

Cu acest rezumat, ecuația (3.35) va deveni:

$$z_{tr} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} a}{h} \cdot \frac{(2\pi mkT)^{1/2} b}{h} \cdot \frac{(2\pi mkT)^{1/2} c}{h}$$

Cum $a \cdot b \cdot c = V$, volumul ocupat de particule se obține

$$z_{tr} = \frac{(2\pi mKT)^{3/2} V}{h^3} \quad (3.37)$$

3.2.2 Suma de stare de rotație

$$z_r = \sum_0^{\infty} g_r e^{-\frac{\epsilon_r}{kT}} \quad (3.38)$$

Energia particulei în rotație este:

$$\epsilon_r = n_r(n_r + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (3.39)$$

unde:

- $-n_r$ este numărul cuantic de rotație
- $-I$ este momentul de inerție al particulei în raport cu centrul de rotație
- $-h$ este constanta lui Plank

Gradul de degenerare al unui nivel de rotație este:

$$g_r = (2n_r + 1) \quad (3.40)$$

deoarece pentru o valoare n_r dată, numărul funcțiilor de undă este dat de valorile lui m (număr cuantic magnetic) care pot lua $2n_r + 1$ valori.

Cu ecuațiile (3.39) și (3.40) suma de stare de rotație devine:

$$z_r = \sum_{n_r=0}^{\infty} (2n_r + 1) e^{-\frac{n_r(n_r+1)h^2}{8\pi^2 I kT}} \quad (3.41)$$

La temperaturi uzuale cu excepția moleculelor ușoare (H_2 , D_2 , HD) energia de rotație este relativ mică în comparație cu produsul kT . De exemplu pentru molecula de N_2 la 25^0C , $\epsilon_r \approx 5 \cdot 10^{-4} eV$ iar $kT = 2.5 \cdot 10^{-2} eV$. Deci se poate considera că energia de rotație variază în mod continuu (ca în mecanica clasică) și se pot substitui sumele cu integrale:

$$z_r = \int_0^{\infty} (2n_r + 1) e^{-\frac{n_r(n_r+1)h^2}{8\pi^2 I kT}} dn_r \quad (3.42)$$

sau:

$$\begin{aligned} z_r &= 2 \int_0^{\infty} \left(n_r + \frac{1}{2}\right) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I kT} \left[\left(n_r + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}\right]} dn_r \\ &= 2e^{\frac{h^2}{32\pi^2 I kT}} \int_0^{\infty} \left(n_r + \frac{1}{2}\right) e^{-\frac{h^2 \left(n_r + \frac{1}{2}\right)^2}{8\pi^2 I kT}} dn_r \end{aligned}$$

Făcând substituția:

$$\frac{h^2(n_r + \frac{1}{2})^2}{8\pi^2IkT} = x$$

rezolvarea integralei dă expresia:

$$z_r = \frac{8\pi^2IkT}{h^2} \quad (3.43)$$

În expresia obținută (3.43) trebuie subliniată diferența între moleculele homonucleare ($N_2, O_2, Cl_2, etc.$) și cele heteronucleare ($CO, NO, HCl, etc.$). Dacă se permută între ei cei doi atomi ai moleculei, numai în cazul moleculelor heteronucleare rezultă o configurație nouă, la cele homonucleare datorită simetriei moleculei se reproduce configurația inițială. În consecință, în formularea funcției de partiție z_r se introduce la numitorul expresiei factorul de simetrie σ , care are valoarea 2 pentru moleculele homonucleare și 1 pentru cele heteronucleare, deci:

$$z_r = \frac{8\pi^2IkT}{\sigma h^2} \quad (3.44)$$

Raportul $h^2/8\pi^2Ik = \theta_r$, definește temperatura caracteristică de rotație.

În cazul moleculelor neliniare poliatomice se impune definirea a trei axe principale de inerție, astfel că momentele de inerție ale moleculei sunt: I_x, I_y și I_z , și funcția de partiție are expresia:

$$z_r = \frac{\pi^{1/2}(8\pi^2kT)^{3/2}(I_x I_y I_z)^{1/2}}{\sigma h^2} \quad (3.45)$$

În cazul moleculelor triatomice liniare $\sigma = 2$ la moleculele simetrice (CO_2) și $\sigma = 1$ la moleculele nesimetrice (NNO, HCN).

În cazul moleculelor neliniare poliatomice σ este numărul de poziții identice obținute prin rotația moleculei, de exemplu pentru:

H_2O ; $\sigma = 2$

NH_3 ; $\sigma = 3$

CH_4 ; $\sigma = 12$

C_6H_6 ; $\sigma = 12$ etc.

3.2.3 Suma de stare de vibrație

$$z_v = \sum_{i=0}^{\infty} g_v e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (3.46)$$

Pentru obținerea expresiei sumei de stare de vibrație se asimilează molecula cu un oscilator armonic.

Pentru o moleculă liniară formată din n atomi, în afara gradelor de libertate electronice și intranucleare, sunt în total $3n$ grade de libertate din care 3 sunt de translație și 2 de rotație, deci rezultă $(3n - 5)$ moduri normale de vibrație. Fiecare din acestea poate fi tratat cu o bună aproximație ca o vibrație armonică cu o frecvență caracteristică. Similar pentru moleculele neliniare sunt posibile $(3n - 6)$ moduri de vibrație.

Energia de vibrație a unui oscilator armonic, are o componentă cinetică și una potențială, deci funcția de partiție de vibrație se referă la un grad dublu de libertate.

Ecuatia lui *Schrödinger* dă pentru energia totală de vibrație (cinetică + potențială) expresia:

$$\varepsilon_v = \left(n_v + \frac{1}{2}\right)h\nu_v \quad (3.47)$$

unde $n_v = 0, 1, 2, \dots$ este numărul cuantic de vibrație iar ν_v frecvența de vibrație a oscilatorului.

În starea fundamentală ($n_v = 0$) energia de vibrație nu se anulează, ea fiind:

$$\varepsilon_{(n_v)_0} = \frac{h\nu_v}{2} \quad (3.48)$$

Diferența față de nivelul $(n_v)_0$ este:

$$\varepsilon_{n_v} - \varepsilon_{(n_v)_0} = n_v h \quad (3.49)$$

Prin convenție, contribuția vibrațională la funcția de partiție se calculează pe baza diferenței energiilor de vibrație, dată de relația (3.49), iar energia de zero este înglobată în energia de referință.

Nivelele energetice de vibrație nu sunt degenerate, pentru o valoare dată a lui n_v existând o singură funcție de undă, deci $g_i = 1$.

Ținând seama de toate acestea, expresia (3.46) a lui z_v devine:

$$z_v = \sum_{n_v=0}^{\infty} e^{-\frac{n_v h \nu_v}{kT}} \quad (3.50)$$

Dacă se introduce temperatura caracteristică de vibrație:

$$\theta_v = \frac{h\nu_v}{k} \quad (3.51)$$

ecuația (3.50) devine:

$$z_v = \sum_{n_v=0}^{\infty} e^{-n_v \frac{\theta_v}{T}} \quad (3.52)$$

sau:

$$z_v = 1 + e^{-\frac{\theta_v}{T}} + e^{-2\frac{\theta_v}{T}} + \dots \quad (3.53)$$

Această sumă este de fapt o progresie geometrică infinită cu rația $e^{-\theta_v/T}$ și primul termen unitar. Suma unei astfel de progresii este:

$$z_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \quad (3.54)$$

sau:

$$z_v = [1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}]^{-1}$$

Expresia este valabilă independent de valoarea atribuită temperaturii caracteristice de vibrație, întrucât nu s-a făcut nici o aproximație de calcul. Se constată neconcordanța ei cu ecuația stabilită prin mecanica clasică. Coincidența celor două relații se constată numai la temperaturi ridicate, când ecuația (3.54) se scrie:

$$z_v = \frac{1}{1 - \frac{1}{e^{\frac{\theta_v}{T}}}} = \frac{e^{\frac{\theta_v}{T}}}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1} \quad (3.55)$$

revenind la semnificația temperaturii caracteristice de vibrație (ec.3.51) ecuația (3.55) devine:

$$z_v = \frac{e^{\frac{h\nu_v}{kT}}}{e^{\frac{h\nu_v}{kT}} - 1} \quad (3.56)$$

Dezvoltarea în serie a exponențialei are expresia:

$$e^{\frac{h\nu_v}{kT}} = 1 + \frac{h\nu_v}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{h\nu_v}{kT}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{h\nu_v}{kT}\right)^3 + \dots \quad (3.57)$$

Pentru temperaturi mari se pot neglija termenii superiori, adică se mențin primii doi, astfel:

-numitorul expresiei (3.56) devine:

$$e^{\frac{h\nu_v}{kT}} - 1 \approx 1 + \frac{h\nu_v}{kT} - 1 \approx \frac{h\nu_v}{kT}$$

-numărătorul aceleiași expresii se poate scrie:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} e^{\frac{h\nu_v}{kT}} \approx e^0 = 1$$

Cu aceste considerații se obține forma clasică a funcției de partiție pentru vibrație:

$$z_v = \frac{kT}{h\nu_v} \quad (3.58)$$

Suma de stare de vibrație se adaptează pentru molecule poliatomice, luând în considerație numărul modurilor de vibrație ale atomilor componenți. Astfel, pentru i moduri de vibrație, ecuația (3.54) se poate scrie:

$$z_v = \prod_i [1 - e^{-\frac{\epsilon_v}{T}}]^{-1} \quad (3.59)$$

3.2.4 Suma de stare nucleară (a spinului nuclear)

Expresia generală pentru această sumă de stare este:

$$z_n = \sum g_n e^{-\frac{\epsilon_n}{T}} \quad (3.60)$$

Datorită diferenței de energie foarte mare între primele nivele energetice nucleare, cca $1\text{MeV} \gg kT$, gradele corespunzătoare de libertate la temperatura obișnuită se pot considera neexcitate. Nucleele se află astfel în starea fundamentală, deci $(\epsilon_n)_0 = 0$.

Primul nivel energetic excitat al nucleelor este atât de îndepărtat de starea fundamentală, încât practic nu este ocupat niciodată. Dacă numărul cuantic de spin al nucleului este i , degenerarea nivelului energetic nuclear fundamental (numărul stărilor cuantice ale stării fundamentale) este:

$$(g_n)_0 = 2i + 1 \quad (3.61)$$

Cu aceste considerații expresia sumei de stare de vibrație (3.60) devine:

$$z_v = (g_n)_0 = 2i + 1 \quad (3.62)$$

Termenul exponențial din ecuația (3.60) intervine în expresia sumei de stare, numai la temperaturi foarte mari, temperaturi atinse în exploziile nucleare.

Pentru o moleculă formată din n atomi, suma de stare nucleară are expresia:

$$z_n = \prod_{j=1}^n (2i_j + 1) \quad (3.63)$$

Evident, pentru moleculele biatomice expresia sumei de stare nucleară este:

$$z_n = (2i_1 + 1)(2i_2 + 1) \quad (\text{molecule heteronucleare}) \quad (3.64)$$

$$z_n = (2i + 1)^2 \quad (\text{molecule homonucleare}) \quad (3.65)$$

La temperaturi obișnuite suma de stare nucleară este constantă. De aceea, ea nu intervine în calculul căldurilor specifice, definite ca derivatele energiei interne sau entalpiei în raport cu temperatura. Nucleele fiind în starea lor fundamentală, sumele de stare nucleare se elimină și în calculul constantelor de echilibru chimic. Suma de stare nucleară introduce un termen suplimentar în calculul entropiei și al energiei libere Gibbs, termen care dispare la calculul variațiilor acestor mărimi asociate unei transformări chimice.

Suma de stare nucleară are valori semnificative în cazul moleculelor biatomice homonucleare, spinul nuclear conduce la apariția stărilor ORTO și PARA, cărora le revin ponderi statistice diferite (cazul hidrogenului). Moleculele de hidrogen cu spin antisimetric se numesc parahidrogen, iar cele cu spin simetric formează ortohidrogenul.

3.2.5 Suma de stare electronică

Expresia generală pentru suma de stare electronică este:

$$z_e = \sum g_e e^{-\frac{\epsilon_e}{kT}} \quad (3.66)$$

Energia unui nivel electronic are expresia:

$$\epsilon_e = h\nu \quad (3.67)$$

în care ν este frecvența tranziției între nivelul dat și starea fundamentală.

Dacă j este numărul cuantic intern, în cazul unui atom, degenerescența fiecărui nivel energetic este:

$$g_e = 2j + 1 \quad (3.68)$$

Introducând ecuațiile (3.67) și (3.68) în (3.66) se obține:

$$z_e = \sum_{j=0}^{\infty} (2j + 1) e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (3.69)$$

sau introducând temperatura caracteristică a tranzițiilor nucleare $\theta_e = \frac{h\nu}{T}$, ecuația sumei de stare electronice devine:

$$z_e = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)e^{-\frac{\theta_e}{T}} \quad (3.70)$$

Energia atomului în starea fundamentală este $(\varepsilon_e)_0 = 0$, pentru primul nivel excitat $(\varepsilon_e)_1 = h\nu_1$, pentru cel de-al doilea nivel $(\varepsilon_e)_2 = h\nu_2$, ș.a.m.d. Numerele cuantice interne corespunzătoare acestor stări sunt j_0, j_1, j_2, \dots cu degenerescențele corespunzătoare: $g_0 = 2j_0 + 1; g_1 = 2j_1 + 1; \text{ș.a.m.d.}$

În felul acesta ecuația (3.70) se poate scrie desfășurat:

$$z_e = (2j_0 + 1) + (2j_1 + 1)e^{-\frac{h\nu_1}{kT}} + (2j_2 + 1)e^{-\frac{h\nu_2}{kT}} + \dots \quad (3.71)$$

Separarea între nivelele electronice de energie este în mod obișnuit de ordinul a 1 eV, deci $\gg kT$, pentru temperaturi moderate ($T < 1000K$). De aceea, pentru astfel de temperaturi în majoritatea cazurilor (cu unele excepții, de exemplu NO) gradele de libertate electronice sunt neexcitate.

De exemplu, pentru metalele alcaline; $(\varepsilon_e)_1 \approx 1 \text{ eV}$, iar starea fundamentală este $2s_{1/2} (j = 1/2)$, ceea ce înseamnă că degenerarea $(g_e)_0 = 2$ și deci $z_e = 2$.

În acest caz suma de stare electronică contribuie la entropia și energia liberă Gibbs a metalelor alcaline dar nu afectează capacitatea calorică.

Pentru atomii halogeni, primele nivele energetice sunt $2p_{3/2}$ și $2p_{1/2}$, deci:

$$z_e = \left(2 \cdot \frac{3}{2} + 1\right) + \left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1\right)e^{-\frac{h\nu_1}{kT}} = 4 + 2e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}$$

3.3 Formularea statistică a energiei interne și a entalpiei

Plecând de la legea de distribuție Maxwell-Boltzmann (ec.3.25) și de la expresia energiei interne (ec.3.6) se obține expresia energiei interne în forma:

$$E = N \frac{\sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{z} \quad (3.72)$$

Prin derivarea sumei de stare (ec.3.20) în raport cu temperatura în condiții izocore, se obține:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{kT^2} \sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (3.73)$$

Substituind această relație în expresia energiei interne (ec.3.72) se obține expresia statistică pentru energia internă:

$$E = NkT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \quad (3.74)$$

Particularizarea pentru gaze ideale se face luând în considerare numai suma de stare de translație, deci:

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln z_{tr}}{\partial T} \right)_V = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \right]_V = RT^2 \frac{3}{2T} = \frac{3}{2} RT \quad (3.75)$$

Evident, pentru entalpie, ținând seama de ecuația de definire (ec.2.23) se obține următoarea expresie statistică:

$$H = E + PV = RT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V + PV \quad (3.76)$$

Particularizarea pentru un gaz ideal duce la expresia:

$$H = E_{id} + (PV)_{id} = \frac{3}{2} RT + RT = \frac{5}{2} RT \quad (3.77)$$

3.4 Principiul echipartiției energiei

Energia unei molecule se exprimă ca sumă a energiilor asociate tipurilor de mișcări (ec.3.28). Potrivit ecuației (3.30) funcția de partiție a unei molecule se exprimă ca produsul sumelor de stare de translație, rotație, vibrație, nucleară și electronică. Dacă pentru expresiile diferitelor forme de energie se folosesc rezultatele fizicii clasice, se constată că toate formele de energie pot fi rediate prin termeni pătratici de tipul $a_i p_i^2$ ($\epsilon_{tr} = \frac{1}{2} m v^2$; $\epsilon_r = \frac{1}{2} I \omega^2$; etc.). Dacă se consideră f asemenea termeni, energia moleculei va fi:

$$\epsilon = a_1 p_1^2 + a_2 p_2^2 + \dots + a_f p_f^2 \quad (3.78)$$

și corespunzător suma de stare:

$$z = \int_0^\infty e^{-\beta a_1 p_1^2} dp_1 \int_0^\infty e^{-\beta a_2 p_2^2} dp_2 \dots \int_0^\infty e^{-\beta a_f p_f^2} dp_f \quad (3.79)$$

unde $\beta = 1/kT$ (vezi ecuația 3.24).

Făcând substituția $y_i = \beta^{1/2} p_i$ și deci $dy_i = \beta^{1/2} dp_i$, suma de stare devine:

$$z = \beta^{-1/2} \int_0^\infty e^{-a_1 y_1^2} dy_1 \cdot \beta^{-1/2} \int_0^\infty e^{-a_2 y_2^2} dy_2 \dots \cdot \beta^{-1/2} \int_0^\infty e^{-a_f y_f^2} dy_f \quad (3.80)$$

sau:

$$z = \beta^{-1/2} I_1 \cdot \beta^{-1/2} I_2 \cdot \dots \cdot \beta^{-1/2} I_f = \beta^{-f/2} I_1 I_2 \dots I_f \quad (3.81)$$

unde I este o mărime independentă de β și deci de T .

Logaritmând relația (3.81) se obține:

$$\begin{aligned} \ln z &= -\frac{f}{2} \ln \beta + \ln I_1 + \ln I_2 + \dots + \ln I_f = \\ &= -\frac{f}{2} \ln \left(\frac{1}{kT} \right) + \ln I_1 + \ln I_2 + \dots + \ln I_f \end{aligned}$$

Cum energia internă pentru un sistem format din N particule se exprimă statistic prin ecuația (3.74):

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \frac{f}{2T} = NkT \frac{f}{2} = \frac{RT}{2} f \quad (3.82)$$

sau:

$$\epsilon = \frac{kT}{2} f \quad (3.83)$$

Rezultatele obținute constituie *Principiul echipartiției energiei*, conform căruia fiecărui grad de libertate îi corespunde o energie a moleculei egală cu $kT/2$.

Deci, pentru un sistem în echilibru format din particule indiscernabile cvasiindependente cu energiile formate din suma a f termeni pătratici, energia medie pe particulă este $f \frac{kT}{2}$ iar pentru un mol $f \frac{RT}{2}$.

Principiul echipartiției energiei este cunoscut și sub numele de principiul distribuției egale a energiei pe gradele de libertate ale moleculelor. Acest principiu satisface numai parțial comportarea sistemelor simple. Insuficiențele sunt eliminate de mecanica statistică cuantică.

Capitolul 4

Capacități calorice

4.1 Definiții

Capacitatea calorică este o mărime caracteristică unui anumit sistem într-un proces dat, și este o consecință directă a principiului întâi al termodinamicii.

Se definesc următoarele mărimi:

-*Capacitatea calorică medie*, C_m , reprezintă cantitatea de căldură dată unui mol de substanță pentru a-i ridica temperatura cu ΔT grade.

$$C_m = \frac{Q}{\Delta T} \quad (4.1)$$

-*Capacitatea calorică absolută*, C

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} \quad (4.2)$$

sau trecând la un interval infinitesimal se obține capacitate calorică pentru o anumită temperatură, eliminându-se eroarea introdusă de variația capacității calorice în intervalul ΔT :

$$C = \frac{\delta Q}{dt} \quad (4.3)$$

Definiția (4.3) nu este univocă deoarece cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii corpului de la T la $T + dT$ se face în condiții diferite, la volum sau la presiune constantă, definindu-se corespunzător capacitățile calorice la volum constant sau la presiune constantă, C_V respectiv C_P .

Astfel, conform ecuației (4.3) se poate scrie:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (4.4)$$

sau:

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (4.5)$$

Capacitatea calorică este o proprietate extensivă, care depinde de natura sistemului și este întotdeauna pozitivă.

-*Căldura specifică, c*, (capacitatea calorică a unui gram de substanță) reprezintă căldura necesară unui gram de substanță pentru a-și ridica temperatura cu un grad.

Convențional se consideră că apa la 15^0C și la presiunea de 1 atm are căldura specifică $1 \text{ cal/g} \cdot \text{grad}$, și rezultă că unitatea de cantitate de căldură este cantitatea de căldură care la 15^0C ridică temperatura unui gram de apă cu un grad (de la 14.5^0C la 15.5^0 , la $P = 1 \text{ atm}$). Această unitate de căldură este numită *calorie* și se notează cal_{15} .

Capacitatea calorică este dată deci de produsul dintre căldura specifică și masa sistemului :

$$C = c \cdot m \quad (4.6)$$

În chimia fizică, de obicei se folosește *capacitate calorică molară* (căldură molară), definită prin produsul dintre căldura specifică și masa moleculară:

$$C = c \cdot M \quad (4.7)$$

Capacitatea calorică a unui gram se numește *căldură atomică*.

Unitățile de măsură pentru capacitatea calorică sunt în S.I. $J/Kg \cdot K$ sau $J/mol \cdot K$, dar sunt tolerate și unitștile $Kcal/Kg \cdot K$ sau $cal/mol \cdot K$.

4.2 Capacități calorice ale gazelor

Studiul capacităților calorice s-a fundamentat prin aplicarea mecanicii statistice clasice și cuantice, iar ecuațiile stabilite au fost verificate cu ajutorul datelor experimentale disponibile. S-a demonstrat că pentru gazele monoatomice, capacitățile calorice sunt practic independente de temperatură în timp ce pentru gazele bi- și poliatomice se constată variații cu temperatura.

Conform principiului clasic al echipartiției energiei (ec.3.82), energia se repartizează uniform pe cele f grade de libertate ale moleculei. Numărul și felul gradelor de libertate ale diferitelor molecule, determinate de natura, numărul și mișcările atomilor componenți, conduc la valori diferite pentru energia moleculelor și implicit pentru capacitățile calorice:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = f \frac{R}{2}$$

În tabelul 4.1 sunt prezentate valorile capacităților calorice calculate după principiul clasic al echipartiției energiei comparativ cu valorile obținute experimental.

Tabelul 4.1 Capacități calorice molare la gaze ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 293,1 \text{ K}$)

Nr. atomilor din din moleculă (n)	Nr. gradelor de libertate			ENERGIA MOLARĂ	$C_V(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1})$		$C_P(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1})$	
	f_{tr}	f_r	$f_v(*)$	$E = f \frac{RT}{2}$	CALCULAT	EXPERIMENTAL	CALCULAT	EXPERIMENTAL
1	3	-	-	$3 \frac{RT}{2}$	$\frac{3}{2}R = 2,98$	Ar 2,98	$\frac{5}{2}R = 4,97$	Ar 4,97
2	3	2	2	$7 \frac{RT}{2}$	$\frac{7}{2}R = 6,95$	N ₂ 4,92	$\frac{9}{2}R = 8,94$	N ₂ 6,95
3 molec.liniare	3	2	8	$13 \frac{RT}{2}$	$\frac{13}{2}R = 12,9$	CO ₂ 6,82	$\frac{15}{2}R = 14,90$	CO ₂ 8,97
3 molec.neliniare	3	3	6	$12 \frac{RT}{2}$	$\frac{12}{2}R = 11,92$	-	$\frac{14}{2}R = 13,91$	-

(*) $f_v = 2(3n - 5)$ pentru molecule liniare și $f_v = 2(3n - 6)$ pentru molecule neliniare.

(**) $C_P = C_V + R$ conform relației lui Mayer (2.38).

Comparând valorile pentru capacitățile calorice calculate cu cele experimentale se observă insuficiențele teoriei statistice clasice.

Concordanță între valorile calculate după principiul echipartiției energiei și cele determinate experimental se observă numai în cazul gazelor monoatomice. Pentru moleculele bi- și poliatomice valorile calculate sunt mai mari decât cele experimentale, ceea ce relevă că activarea gradelor de libertate nu este completă la temperaturi joase și moderate. Contribuția gradelor de libertate crește odată cu creșterea temperaturii. Sensul discordanței se inversează la temperaturi mai mari. Valori mult mai apropiate de cele experimentale se obțin aplicând statistica cuantică care permite calcularea energiei interne cu relația (3.74) și capacitatea calorică la volum constant prin derivarea acestei relații în raport cu temperatura în condiții izocore:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \right] \quad (4.8)$$

unde $z = z_{tr} z_r z_v z_e z_n$, în funcție de natura moleculei.

Astfel, pentru un gaz monoatomic întreaga energie a moleculei este dată de translație, așa încât conținutul energetic al unui mol de gaz monoatomic va fi egal cu energia lui de translație. Ținând seama de expresia sumei de stare de translație (ec.3.37), capacitatea calorică va fi:

$$\begin{aligned} (C_V)_{tr} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}}{\partial T} \right)_V \right] = \\ &= 2RT \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \right] + RT^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \right] = \\ &= 2RT \frac{3}{2T} - RT^2 \frac{3}{2T^2} = \frac{3}{2} R \end{aligned} \quad (4.9)$$

Se regăsește astfel prin statistica cuantică capacitatea calorică a unui gaz monoatomic: $C_V = 3/2R = 2.98 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$. Pentru moleculele bi- și poliatomice capacitățile calorice includ și contribuțiile mișcărilor de rotație și vibrație, contribuțiile datorate mișcărilor nucleelor și tranzițiilor electronice se iau în considerație numai în condiții speciale (vezi paragrafele 3.2.4 și 3.2.5).

În cazul acestor molecule:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \frac{\partial \ln z_{tr} z_r z_v}{\partial T} \right]_V =$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ RT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln z_{tr}}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial \ln z_r}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial \ln z_v}{\partial T} \right) \right] \right\}$$

Ținând seama de expresiile sumelor de stare de rotație și vibrație (ec.3.43 și 3.55) se obține:

$$(C_V)_r = \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}}{\partial T} \right)_v \right] = \frac{\partial}{\partial T} (RT) = R \quad (4.10)$$

și

$$\begin{aligned} (C_V)_v &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\frac{e^{\theta_v/T}}{e^{\theta_v/T} - 1} \right] \right\} = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{R\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1} \right] = R \frac{\left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{\frac{\theta_v}{T}}}{\left(e^{\theta_v/T} - 1 \right)^2} \end{aligned}$$

Dar la temperaturi înalte:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} e^{\frac{\theta_v}{T}} = 1$$

Dezvoltând în serie exponențială $e^{\theta_v/T}$ după relația (3.57), făcând aceleași aproximații se obține:

$$e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1 \approx \frac{\theta_v}{T}$$

Astfel că $(C_V)_v$ va deveni:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} (C_V)_v = R$$

Astfel, în condițiile activării complete a gradelor de libertate asociate moleculelor se obține pentru o moleculă biatomică.

$$C_V = (C_V)_{tr} + (C_V)_r + (C_V)_v = \frac{3}{2}R + R + R = \frac{7}{2}R \quad (4.11)$$

Ecuatiile stabilite pentru capacitățile calorice prin statistica cuantică dau posibilitatea de a reda mai riguros aceste mărimi la orice temperatură și în funcție de particularitățile structurale ale moleculelor, eliminându-se limitările principiului echipartiției energiei.

Lipsa unor date moleculare împiedică obținerea capacităților calorice prin metode statistice, motiv pentru care, dacă există suficiente date experimentale, se stabilesc ecuații empirice ale capacităților calorice, de obicei, polinoame simple care descriu satisfăcător dependența capacităților calorice cu temperatura:

$$C_P = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad (4.12)$$

4.3 Capacități calorice ale lichidelor

În cazul lichidelor nu există o teorie a capacităților calorice, determinarea lor experimentală pentru lichide individuale sau grupe de lichide, a permis obținerea unor ecuații empirice, în măsură să redea dependența $C_P = C_P(T)$.

Acestor formulări li s-au adăugat diferite reguli de calcul. Astfel, se poate folosi regula de aditivitate:

$$C_P = \sum_i n_i k_i \quad (4.13)$$

în care k_i este incrementul atomic pentru elementul i . Incrementele atomice sunt mărimi tabelate. Introducând în această relație valorile incrementelor corespunzătoare elementelor în fază lichidă rezultă valori mai mari ale capacităților calorice decât în faza solidă, ceea ce este firesc, în lichid numărul gradelor de libertate este mai mare.

Un alt procedeu aditiv este cel propus de Johnson și Huang pentru lichide organice cu mase moleculare mari, exprimat prin relația:

$$C_P = \sum_i n_i a_i \quad (4.14)$$

unde a_i reprezintă incremente atomice și de grup.

Pentru lichide polare sau ionice (compuse din ioni monoatomici) la temperatura de topire, *Bridička* propune o ecuație de tipul:

$$C_P = 7.25n \quad (4.15)$$

unde n este atomicitatea.

Variația capacității calorice a lichidelor cu temperatura se poate reda ca și la gaze prin ecuații empirice polinomiale.

4.4 Capacități calorice ale solidelor

Pentru solide s-au semnalat anumite regularități în ce privește valoarea capacității calorice, C_P , regularități concretizate în regula lui Dulong și Petit (1819) potrivit căreia căldura atomică a elementelor în stare solidă are o valoare de circa $6 \text{ cal/atom} \cdot g \cdot \text{grad}$ la temperatura ambiantă. Regula se aplică destul de bine

elementelor grele și îndeosebi metalelor. Această regulă a adus chimiei multe servicii permițând să se decidă în cazuri incerte greutatea atomică a unui element din măsurători de călduri specifice.

Regula lui Dulong și Petit poate fi dedusă și din teoria cinetico-moleculară clasică. De exemplu, la solidele monoatomice (metale) capacitatea calorică este determinată de energia de vibrație a atomilor în nodurile rețelei cristaline. Aceasta are 6 grade de libertate (3 pentru energia cinetică și 3 pentru cea potențială), deci:

$$C_V = \frac{6}{2}R = 5,96 \text{ cal/atom} \cdot g \cdot \text{grad}$$

Pentru faze condensate, solide și lichide, diferența $C_P - C_V$ se determină cu relația:

$$C_P - C_V = \frac{VT^2\alpha^2}{\beta_T} \quad (4.16)$$

în care:

- α este coeficientul de dilatare termică (ec.1.12);

- β_T este coeficientul de compresibilitate izotermă (ec.1.14).

La faze condensate, monoatomice, această diferență este mult mai mică decât la gaze, respectiv $0,2 - 0,5 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$ față de $2 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$, deci pentru C_P se obțin valori concordante cu regula Dulong și Petit ($\approx 6 \text{ cal/atom} \cdot g \cdot \text{grad}$).

O altă regulă enunțată de Neumann și Kopp prevede calculul aditiv al căldurilor molare din călduri atomice:

$$C_P = \sum_i n_i C_{P_i} \quad (4.17)$$

în care n_i este numărul de atomi de specie i , iar C_{P_i} este capacitatea calorică a elementului i .

Această regulă are o valabilitate și mai restrânsă decât cea a lui Dulong și Petit. Se aplică mulțumitor unor combinații de tip salin, sulfuri sau cloruri, dar este inexactă pentru alți compuși, mai ales cei proveniți din elemente care se abat ele însele de la regula lui Dulong și Petit. Un exemplu care contrazice aditivitatea este cel al carburii de siliciu cu $C_P = 2,07 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$ la $T = 138K$. La aceeași temperatură siliciul are $C_P = 2,44 \text{ cal/atom} \cdot g \cdot \text{grad}$.

Deci, această regulă este confirmată numai la limită de mecanica statistică clasică, ea nu cuprinde dependența $C_P = C_P(T)$, constatată experimental, relevând

insuficiența statisticii clasice și necesitatea tratării prin mecanica statistică cuantică.

Experimental s-a pus în evidență tendința de anulare a valorilor C_P în domeniul temperaturilor foarte joase; pentru diamant de exemplu, această tendință se manifestă chiar de la 100 K, dar pentru alte corpuri C_P tinde spre zero, la temperaturi mai joase.

Toate datele experimentale arată că la temperaturi joase capacitatea calorică este proporțională cu puterea a 3-a a temperaturii absolute, stabilindu-se regula cubului temperaturii absolute:

$$C_P = aT^3 \quad (4.18)$$

Explicitarea constantei de proporționalitate s-a realizat prin adaptarea teoriei statisticii cuantice a lui Debye pentru limita inferioară a temperaturii.

O teorie riguroasă a capacităților calorice a solidelor este dată de termodinamica statistică cuantică a lui Einstein și Debye care permit calculul exact al capacităților calorice la orice temperatură.

Teoria lui Einstein, bazată pe teoria cuantelor a lui Planck, permite obținerea variației capacității calorice cu temperatura, în domeniul temperaturilor mijlocii și înalte, asimilând solidul cu $3N$ oscilatori armonici per atom -gram, adică:

$$E = 3NkT \frac{\frac{\theta_E}{T}}{e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1} \quad (4.19)$$

Modelul Einstein conduce pentru C_V la temperaturi ridicate la valoarea $3R$ în concordanță cu regula lui Dulong și Petit. La temperaturi intermediare: ($T < \theta_E/2 = h\nu_E/k$; unde ν_E este frecvența de vibrație medie) concordanța cu experiența este bună, dar la temperaturi foarte coborâte, modelul lui Einstein prevede o scădere a capacității calorice mult prea rapidă (bruscă) față de datele experimentale. Explicația pentru această neconcordanță este că aproximarea lui Einstein presupune că toate modurile de vibrație devin neexcitate la scăderea temperaturii. În realitate aceasta se realizează întâi pentru vibrațiile de frecvențe mai înalte și apoi la temperaturi scăzute pentru cele de frecvențe joase.

Pentru a obține o ameliorare a modelului teoretic în domeniul temperaturilor

joase, Debye consideră că frecvențele cele mai joase ale modurilor de vibrație corespund unor lungimi de undă mai mari decât distanțele dintre atomi în rețea.

În consecință, distribuția frecvențelor (de valori joase) va fi aceeași ca în mediul continuu.

Debye consideră că atomii solidului execută vibrații complexe care pot fi tratate ca mișcări armonice cu frecvențe diferite. Astfel, un solid cu N atomi este privit ca un sistem cu $3N$ oscilatori armonici cuplați cu $3N$ frecvențe diferite, variind între zero și o limită superioară a frecvenței ν_{max} , care se atinge când lungimea de undă a oscilațiilor este de același ordin de mărime cu distanțele interatomice.

La temperaturi joase, valorile calculate cu modelul Debye pentru C_V , diferă de cele obținute cu modelul lui Einstein fiind în concordanță mai bună cu datele experimentale. Pentru temperaturi joase $T = 0 - 15 K$ se obține regula cubului temperaturii absolute.

4.5 Capacități calorice ale unor substanțe biologice

Pentru foarte multe substanțe biologice s-au determinat capacitățile calorice molare standard ($P = 1 atm; T = 298.16K$) prin metode calorimetrice. Astfel, pentru cei mai cunoscuți aminoacizi, valorile capacității calorice molare standard sunt prezentate în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2 Capacități calorice molare standard ale aminoacizilor ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

Aminoacidul	C_P^0	Aminoacidul	C_P^0	Aminoacidul	C_P^0
Glicină	99,25	Asparagină	155,26	Lizină	239,02
Alanină	122,31	Glutamină	175,14	Arginină	261,08
Valină	168,91	Serină	135,63	Histidină	249,65
Leucină	201,05	Treonină	166,18	Tirozină	238,27

Există date asupra capacităților calorice pentru multe proteine cu diverse roluri în procesele metabolice. În general valorile capacităților calorice molare sunt date

pe intervalul de temperatură 10 – 310K. În tabelul 4.3 sunt prezentate aceste valori pentru albumina bovină, o binecunoscută proteină solubilă în apă.

Tabelul 4.3 Capacitatea calorică pentru albumina bovină ($J \cdot K^{-1}100g^{-1}$)

$T(K)$	C_P	$T(K)$	C_P	$T(K)$	C_P	$T(K)$	C_P
10	1,854	55	28,62	140	66,47	230	100,30
15	4,236	60	31,38	150	70,28	240	104,03
20	7,062	70	36,64	160	74,09	250	107,96
25	10,14	80	41,61	170	77,86	260	111,93
30	14,33	90	46,25	180	81,63	270	115,95
35	16,61	100	50,57	190	85,35	280	120,01
40	19,72	110	54,71	200	89,12	290	124,20
45	22,72	120	58,77	210	92,84	300	128,38
50	25,72	130	62,66	220	96,53	310	132,61

Chimotripsina ia naștere în pancreas sub forma chimotripsinogenului inactiv, care este o proteină cu greutatea moleculară de 25.000. Pentru această proteină sunt de asemenea cunoscute valorile capacității calorice pe același interval de temperatură (10-310K) și sunt prezentate în tabelul 4.4.

Tabelul 4.4 Capacitatea calorică pentru chimotripsinogen ($J \cdot K^{-1}100g^{-1}$)

$T(K)$	C_P	$T(K)$	C_P	$T(K)$	C_P	$T(K)$	C_P
10	1,875	55	29,35	140	67,18	230	101,72
15	4,345	60	32,21	150	70,99	240	105,61
20	7,292	70	37,50	160	74,76	250	109,55
25	10,53	80	42,28	170	78,61	260	113,61
30	13,88	90	46,88	180	82,46	270	117,63
35	17,15	100	51,15	190	86,27	280	121,73
40	20,34	110	54,88	200	90,12	290	125,91
45	23,39	120	59,36	210	94,02	300	130,14
50	26,41	130	63,33	220	97,83	310	134,33

Pentru o proteină formată din n aminoacizi și i lanțuri peptidice, capacitatea calorică se poate calcula cu relația:

$$C_P^0 = \frac{\sum_{i=1}^n C_P(\text{aminoacid}) - (n - i)34.7}{M} \quad (4.20)$$

în care:

- $\sum_{i=1}^n C_P(\text{aminoacid})$ este suma capacităților calorice pentru cei n aminoacizi ($J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$);
- $(n - i)34.7$ este corecția pentru formarea a $(n - i)$ legături peptidice ($J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$);
- M este masa moleculară.

Din tabelul 4.2 se poate desprinde faptul că diferența între căldurile specifice ale aminoacizilor omologi sunt foarte mici (de exemplu pentru glicină și alanină diferența este $0.0509 \text{ cal} \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$).

Cu această considerație, utilizând ecuația (4.20), pentru cele mai multe proteine la temperatura caracteristică organismelor vii, căldura specifică are valoarea de $1.2 - 1.3 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$.

Pentru soluții de proteine capacitățile calorice se obțin din contribuții de grup ținând seama de solvatarea grupelor polare, de aportul grupelor nepolare cu incrementele corespunzătoare și de aportul ionizării.

Concordanța între valorile experimentale și cele calculate din contribuții de grup fiind satisfăcătoare.

Capitolul 5

Aplicații ale principiului întâi în procese fizice

Principiul întâi al termodinamicii permite concretizarea fenomenelor fizice prin mărimi energetice asociate transformărilor fizice corespunzătoare.

5.1 Efecte termice în schimbări de stare

Trecerea unei substanțe dintr-o stare de agregare în altă stare de agregare, dintr-o formă alotropă sau polimorfă în altă formă alotropă sau polimorfă, reprezintă o schimbare de stare (transformare de fază). Astfel, substanța A poate suferi următoarele transformări:

- $A_{(s)} \rightleftharpoons A_{(l)}$; *TOPIRE*
- $A_{(l)} \rightleftharpoons A_{(g)}$; *VAPORIZARE*
- $A_{(s)} \rightleftharpoons A_{(g)}$; *SUBLIMARE*
- $A_{(modif.I)} \rightleftharpoons A_{(modif.II)}$; *TRANSF. ALOTROPĂ A ELEMENTELOR SAU POLIMORFĂ A COMBINAȚIILOR.*

Efectele termice care însoțesc aceste transformări, la o anumită temperatură și presiune se exprimă în raport cu variația entalpiei, calculată ca diferența dintre entalpia stării finale și a stării inițiale a sistemului considerat, în acord cu principiul întâi al termodinamicii.

Schimbarea stării de agregare a unui corp pur C se poate reda schematic prin echilibrul celor două faze α și β :



Echilibrul de fază este dinamic, în orice moment trec dintr-o fază în alta, dn moli, deci, pentru o transformare elementară $dn^\alpha = dn^\beta$:

$$dH = H^\beta dn^\beta - H^\alpha dn^\alpha = (H^\beta - H^\alpha)dn \quad (5.1)$$

în care H^β și H^α sunt entalpiile corpului în cele două faze.

Pentru un proces integral $dn = d\lambda$ și deci $dH/dn = \Delta H$ rezultă că:

$$\Delta H = H^\beta - H^\alpha$$

Ordinea valorilor termice este următoarea:

$$\Delta^{tr}H < \Delta^tH < \Delta^vH < \Delta^{sb}H$$

unde: $\Delta^{tr}H$ este efectul termic care însoțește o transformare alotropă sau polimorfă;

Δ^tH este efectul termic care însoțește topirea;

Δ^vH este efectul termic care însoțește vaporizarea;

$\Delta^{sb}H$ este efectul termic care însoțește sublimarea.

Aceste efecte termice sunt tabelate pentru foarte multe corpuri.

Efectele antagoniste (topire-solidificare; vaporizare-condensare) sunt caracterizate de efecte termice egale dar de semn contrar.

Efectele termice care însoțesc trecerea dintr-o formă polimorfă în alta prezintă importanță în industria farmaceutică, deoarece sunt direct legate de biodisponibilitate.

5.2 Călduri de amestecare

Sistemele omogene formate din doi sau mai mulți componenți pot fi obținute din componenți care se găsesc în aceeași stare de agregare prin procesul de *amestecare*.

Deci la amestecare componenții inițiali sunt în aceeași stare de agregare cu soluția finală.

Efectul termic de amestecare însoțește trecerea unor componenți aflați în aceeași stare de agregare, din starea pură în starea de amestec, la T și V constante (E^M) sau la T și P constante (H^M).

Dacă se consideră corpurile A_1, A_2, \dots, A_i , reprezentate de numerele de moli n_1, n_2, \dots, n_i cu entalpiile corespunzătoare H_1, H_2, \dots, H_i se pot scrie entalpiile înainte (inițial) și după (final) amestecare.

$$H_{initial} = \sum_i n_i H_i \quad (5.2)$$

$$H_{final} = \sum_i n_i \bar{H}_i \quad (5.3)$$

Variația integrală a entalpiilor la amestecare va fi:

$$\Delta H = \sum_i n_i \bar{H}_i - \sum_i n_i H_i \quad (5.4)$$

sau:

$$\Delta H = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_i) \quad (5.5)$$

Variația integrală a entalpiei de amestecare se notează cu $H^M = \Delta H$ (căldură de amestecare). Uzual se lucrează cu căldura molară de amestecare, adică:

$$H^M = \frac{H^M}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i (\bar{H}_i - H_i) \quad (5.6)$$

În sisteme fără interacții, mărimile molare parțiale se identifică cu mărimile molare și în acest caz amestecarea se face fără efect termic.

Analog, se poate trata procesul de amestecare la T și V constante, obținându-se expresia pentru energia internă de amestecare.

Ecuatiile generale ale mărimilor molare parțiale se aplică formulării relațiilor dintre entalpiile molare parțiale ale componenților unui sistem.

Entalpiile molare parțiale nu se obțin în valoare absolută ci numai ca diferențe $\bar{H}_i - H_i$. Căldura de amestecare se determină calorimetric, astfel că dependența $H^M = H^M(x_2)$ poate fi cunoscută. În cazul unui sistem binar diferențele $\bar{H}_1 - H_1$ și $\bar{H}_2 - H_2$ se obțin prin metoda intersecțiilor din reprezentarea grafică $H^M = H^M(x_2)$ (paragraful 1.6.3).

Adaptarea ecuațiilor (1.64) și (1.65) pentru amestecare duce la expresiile:

$$\bar{H}_1 - H_1 = H^M - x_2 \frac{\partial H^M}{\partial x_2} \quad (5.7)$$

și:

$$\bar{H}_2 - H_2 = H^M + x_1 \frac{\partial H^M}{\partial x_2} \quad (5.8)$$

Efectele termice se înregistrează și la amestecarea unor soluții, de exemplu la formarea unei soluții ternare din soluțiile binare corespunzătoare.

5.3 Efectele termice asociate dizolvării

Fenomenul de dizolvare se caracterizează prin stări de agregare diferite ale componentelor inițiali, regăsiți după proces, în fază unică.

Acest fenomen se poate exemplifica prin dizolvarea solidelor în lichide cu formarea unui sistem lichid.

În acest proces intervin și călduri latente de tranziție dintr-o stare de agregare în alta, astfel că efectele termice asociate dizolvării depășesc valoric mult, pe cele de amestecare.

Dacă se consideră dizolvarea unei cantități dintr-un solid, n_2 moli, în cantitatea de apă, n_1 moli, necesară pentru a obține o concentrație finală m , se poate scrie variația elementară de entalpie:

$$dH = \bar{H}_1 dn_1 + \bar{H}_2 dn_2 - H_1^0 dn_1 - H_2^s dn_2 \quad (5.9)$$

unde:

· H_1^0 este funcția calorică molară a solventului pur;

· H_2^s este funcția calorică molară a substanței solide;

· \bar{H}_1 și \bar{H}_2 sunt mărimile molare parțiale ale solventului respectiv dizolvatului în soluție.

Prin gruparea convenabilă a termenilor se poate scrie:

$$dH = (\bar{H}_1 - H_1^0) dn_1 + (\bar{H}_2 - H_2^s) dn_2 \quad (5.10)$$

care prin integrare duce la obținerea efectului termic integral:

$$\Delta H = (\bar{H}_1 - H_1^0) n_1 + (\bar{H}_2 - H_2^s) n_2 \quad (5.11)$$

Raportul dintre efectul termic exprimat prin ecuația (5.11) și numărul de moli de substanță dizolvată definește *căldura integrală de dizolvare*, $\Delta^i H_{diz}$:

$$\Delta^i H_{diz} = \frac{n_1}{n_2}(\bar{H}_1 - H_1^0) + (\bar{H}_2 - H_2^s) \quad (5.12)$$

și care reprezintă cantitatea de căldură care însoțește dizolvarea unui mol de substanță solidă într-o anumită cantitate de solvent, pentru a se ajunge la o concentrație prestabilă.

$\Delta^i H_{diz}$ este o mărime intensivă (raport de două mărimi extensive) și depinde de concentrația soluției prin intermediul entalpiilor molare parțiale, \bar{H}_1 și \bar{H}_2 .

La diluție extremă:

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} \bar{H}_2 = \bar{H}_2^0$$

și respectiv:

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} \bar{H}_1 = H_1^0$$

ceea ce duce la *căldura integrală la diluție extremă*:

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} \Delta^i H_{diz} = \Delta^i H_{diz}^0 = \bar{H}_2^0 - H_2^s \quad (5.13)$$

$\Delta^i H_{diz}^0$, se numește *căldură primă (standard) de dizolvare* și reprezintă efectul termic asociat dizolvării unui mol de sare într-o cantitate atât de mare de solvent încât să rezulte o soluție infinit diluată.

La cealaltă extremă, la saturație, efectul termic care însoțește dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate de solvent pentru formarea unei soluții saturate definește *căldura totală de dizolvare sau căldura integrală de dizolvare la saturație*, $\Delta^i H_{diz}^{sat}$:

$$\Delta^i H_{diz}^{sat} = \bar{H}_2^{sat} - H_2^s \quad (5.14)$$

Prin derivarea ecuației (5.11) în raport cu numărul de moli de solvent se obține *căldura diferențială de diluare*, $\Delta^d H_{dil}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \bar{H}_1 - H_1^0 = \Delta^d H_{dil} \quad (5.15)$$

și reprezintă efectul termic care însoțește diluarea unei cantități mari de soluție prin adaosul unui mol de solvent, astfel încât concentrația finală a soluției să rămână practic constantă.

Prin derivarea aceleiași ecuații (5.11) dar în raport cu numărul de moli de substanță dizolvată se obține *căldura diferențială de dizolvare*, $\Delta^d J'_{z}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \bar{H}_2 - H_2^s = \Delta^d H_{diz} \quad (5.16)$$

și este efectul termic care însoțește dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate foarte mare de soluție astfel încât concentrația ei să rămână neschimbată.

Căldurile diferențiale sunt mărimi intensive, pot fi exoterme sau endoterme, sunt mici ca valoare și depind de concentrație.

La diluție extremă, căldura diferențială de dizolvare se identifică cu căldura primă de dizolvare.

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} \Delta^d H_{diz} = \Delta^d H_{diz}^0 = \bar{H}_2^0 - H_2^s = \Delta^i H_{diz}^0 \quad (5.17)$$

La saturație căldura diferențială de dizolvare este numită *căldură ultimă de dizolvare*, $\Delta^d H_{diz}^{sat}$:

$$\lim_{n_1 \rightarrow 0} \Delta^d H_{diz} = \Delta^d H_{diz}^{sat} = \bar{H}_2^{sat} - H_2^s \quad (5.18)$$

și reprezintă efectul termic care însoțește dizolvarea unui mol de substanță într-o soluție nesaturată care conține un mol de substanță solidă pentru a obține o soluție saturată.

Acest efect intervine la echilibrul de fază dintre o soluție saturată și solidul pur.

Introducând ecuațiile (5.15) și (5.16) în expresia căldurii integrale de dizolvare (ec. 5.12) se obține:

$$\Delta^i H_{diz} = \frac{n_1}{n_2} \Delta^d H_{dil} + \Delta^d H_{diz} \quad (5.19)$$

expresie care permite obținerea căldurilor diferențiale prin derivare în raport cu n_1, n_2 sau n_1/n_2 .

Astfel, derivând ecuația (5.19) în raport cu raportul n_1/n_2 , rezultă:

$$\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial (n_1/n_2)} = \bar{H}_1 - H_1^0 + \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{\partial (\bar{H}_1 - H_1^0)}{\partial (n_1/n_2)} + \frac{\partial (\bar{H}_2 - H_2^s)}{\partial (n_1/n_2)}$$

În acord cu ecuația Gibbs-Duhem (1.54;1.55) suma ultimilor doi termeni este nulă, deci:

$$\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial (n_1/n_2)} = \bar{H}_1 - H_1^0 = \Delta^d H_{dil} \quad (5.20)$$

Dacă se cunoaște dependența $\Delta^i H_{diz} - (n_1/n_2)$, atunci tangenta (derivata) într-un punct corespunzător unei anumite valori pentru raportul n_1/n_2 este tocmai căldura diferențială de diluare.

Dacă ecuația (5.19) se derivează în raport cu n_2 , se obține:

$$\left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_2} \right)_{n_1} = -\frac{n_1}{n_2^2} \Delta^d H_{dil} = -\frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1 - H_1^0) \quad (5.21)$$

sau:

$$n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_2} \right)_{n_1} = -\frac{n_1}{n_2} \Delta^d H_{dil} \quad (5.22)$$

Cu ecuația (5.22) expresia căldurii integrale de dizolvare (5.19) devine:

$$\Delta^i H_{diz} = -n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_2} \right)_{n_1} + \Delta^d H_{diz} \quad (5.23)$$

sau:

$$\Delta^d H_{diz} = \Delta^i H_{diz} + n_2 \left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad (5.24)$$

Dacă ecuația (5.19) se derivează în raport cu n_1 , se obține:

$$\left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \frac{1}{n_2} \Delta^d H_{dil} \cdot dn_1 \quad (5.25)$$

Integrarea ecuației (5.25) între limitele n_1 , corespunzătoare unei concentrații n_1/n_2 și $n_1 \rightarrow \infty$ corespunzătoare diluției extreme, se obține:

$$\int_{n_1}^{\infty} d\Delta^i H_{diz} = \frac{1}{n_2} \int_{n_1}^{\infty} \Delta^d H_{dil} dn_1$$

adică:

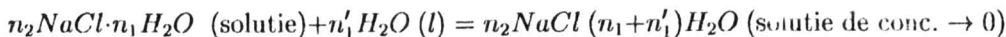
$$\Delta^i H_{diz}^0 - \Delta^i H_{diz} = \Delta^i H_{dil}$$

sau:

$$\Delta^i H_{diz}^0 = \Delta^i H_{diz} + \Delta^i H_{dil} \quad (5.26)$$

În procesul de diluare se definește și *căldura integrală de diluare*, $\Delta^i H_{dil}$, care reprezintă efectul termic ce însoțește adaosul unei cantități foarte mari de solvent (practic infinită) la o soluție de concentrație dată, care conține un mol de substanță dizolvată, pentru a se obține o soluție infinit diluată.

Schematic se poate reprezenta astfel:



$$\Delta H = (n_1 + n'_1) \bar{H}_1^0 + n_2 \bar{H}_2^0 - n_1 \bar{H}_1 - n'_1 H_1^0 - n_2 \bar{H}_2 \quad (5.27)$$

La diluție infinită $\bar{H}_1^0 = H_1^0$, astfel încât ecuația (5.27) devine:

$$\Delta H = n_1 (\bar{H}_1^0 - \bar{H}_1) + n_2 (\bar{H}_2^0 - \bar{H}_2) \quad (5.28)$$

$$\frac{\Delta H}{n_2} = \Delta^i H_{dil} = \frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1^0 - \bar{H}_1) + (\bar{H}_2^0 - \bar{H}_2)$$

sau:

$$\Delta^i H_{dil} = -\frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0) + (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0) \quad (5.29)$$

în care \bar{H}_1^0 și \bar{H}_2^0 sunt entalpiile molare parțiale în soluții infinit diluate.

Căldura integrală de diluare este o mărime intensivă și variază cu concentrația.

Ecuațiile întâlnite în acest paragraf se pot restrânge prin substituirea diferențelor de entalpii cu mărimi relative L , cu următoarele semnificații:

$$\bar{L}_1 = \bar{H}_1 - \bar{H}_1^0 = \bar{H}_1 - H_1 \quad (5.30)$$

unde \bar{L}_1 este entalpia molară parțială relativă a solventului.

Entalpia molară parțială relativă a substanței dizolvate este:

$$\bar{L}_2 = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^0 \quad (5.31)$$

Se definește și entalpia relativă a substanței dizolvate independentă de concentrație:

$$L_2^s = H_2^s - \bar{H}_2^0 \quad (5.32)$$

Mărimile termice prezentate pentru dizolvare și diluare pot fi obținute direct din date măsurate. Chiar și efectele diferențiale rezultă ca extrapolări ale datelor experimentale.

Capitolul 6

Termochimia

Un capitol special al aplicațiilor principiului întâi al termodinamicii îl constituie *termochimia* care studiază efectele termice care însoțesc reacțiile chimice.

În tratarea termodinamică a reacțiilor se determină variația de entalpie, $\Delta H_{T,P}$, pentru reacțiile la T și P constante, și variația energiei interne, $\Delta E_{T,V}$, pentru cele care decurg la T și V constante.

Caracterizarea termochimică a reacțiilor impune indicarea efectelor termice standard care le însoțesc. Condițiile standard sunt reprezentate de presiunea de $P = 1 \text{ atm}$ și temperatura $T = 298,16 \text{ K}$ (25°C).

Ca stare de referință pentru reactanți și produși de reacție se consideră în general, pentru lichide și solide, starea pe care o iau în mod spontan aceste substanțe în condiții standard. Pentru gaze, starea de referință este cea de gaz perfect (ideal), la $P = 1 \text{ atm}$.

Reacțiile pot avea loc cu absorbție de căldură, adică sunt *endoterme* cu efect termic asociat pozitiv și cu degajare de căldură, *exoterme*, cu efect termic asociat negativ.

Pentru orice reacție termochimică este obligatoriu să se indice starea de agregare (s,l,g), precum și modificarea cristalină sau starea alotropă a reactanților și produșilor de reacție. Efectele termice care însoțesc schimbările de stare de agregare sau alte modificări de natură fizică se adaugă la efectul energetic al reacției respective.

În studiile termochimice nu se obțin informații privind valoarea absolută a conținutului caloric al substanțelor ci numai variația sa în urma unui proces.

Astfel pentru o reacție care are loc după schema generală:



ecuația pentru bilanțul de entalpie care însoțește reacția este:

$$\Delta H_{T,P} = \sum_i \nu'_i \bar{H}'_i - \sum_i \nu_i \bar{H}_i \quad (6.1)$$

Regularitățile urmate de efectele termice care însoțesc reacțiile chimice sunt stabilite de legile termochimiei.

6.1 Legea Lavoisier-Laplace

Primele măsurători termochimice au fost efectuate cu un calorimetru cu gheață de Lavoisier căruia i se datorează enunțul primei legi termochimice, după care, pentru două procese inverse, căldurile de transformare sunt egale și de semn contrar.

Enunțul complet dat de Lavoisier și Laplace este: *cantitatea de căldură absorbită sau degajată la descompunerea unui corp compus din elemente este egală cu căldura degajată sau absorbită la formarea compusului din elemente.*

Această lege are un caracter axiomatic și rezultă foarte ușor din bilanțul entalpiei în procese inverse care decurg la aceeași temperatură și presiune.

6.2 Legea lui Hess

În 1840, pe baza unui număr mare de măsurători calorimetrice executate de însuși Hess, a dedus următoarea lege: "căldura de reacție ($\Delta H_{T,P}$; $\Delta E_{T,V}$) nu depinde de drumul urmat de reacție, adică de stadiile ei intermediare, ci depinde numai de natura și starea reactanților și produșilor de reacție.

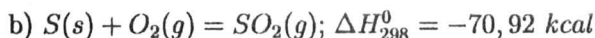
Legea lui Hess este o consecință directă a principiului întâi al termodinamicii, dar interesant este faptul că ea a fost descoperită în mod empiric înaintea fundamentării acestui principiu.

Această lege este o consecință a particularităților de diferențiale totale exacte ale variațiilor dH și dE .

Ca urmare a acestei legi ecuațiile termochimice pot fi adunate, scăzute, inversate, amplificate întocmai ca cele algebrice, toate operațiile afectând corespunzător

valorile și semnul mărimilor energetice asociate proceselor chimice. Justificarea fizică a acestor operații este dată de caracterul extensiv al entalpiei respectiv energiei interne.

Această lege se poate exemplifica prin calculul căldurii de formare a sulfatului de plumb în stare solidă, din următoarele reacții termochimice:



Din cele patru reacții se stabilește procesul chimic de formare al sulfatului de plumb solid, (e) supunând ecuațiile(a),(b),(c) și (d) următoarelor operații:

$$(e) = (a) + (b) + (c) + (d) \quad (6.2)$$

Rezultă reacția de sinteză a sulfatului de plumb:

$Pb(s) + S(s) + 2O_2(g) = PbSO_4(s); \Delta H_{298}^0 = -219 \text{ kcal}$ în care entalpia standard de formare rezultă prin combinarea efectelor termice ale reacțiilor (a),(b),(c) și (d) după relația (6.2).

Utilitatea aplicării legii lui Hess se confirmă prin caracterizarea energetică a unui număr mare de reacții importante dar greu accesibile unui studiu termochimic direct: reacții foarte rapide sau foarte lente, reacții care decurg în condiții extreme de temperatură sau presiune, etc.

6.3 Legea lui Kirchhoff

Legea lui Kirchhoff stabilește dependența dintre efectul termic asociat unui proces fizic sau chimic și temperatură.

Legea lui Kirchhoff este de asemenea o consecință directă a principiului întâi al termodinamicii.

Dacă se ia în considerație un proces care decurge la T și P constante, variația cu temperatura a căldurii procesului $\Delta H_{T,P}$ (ec. 6.1) va fi:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta H_{T,P}}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\sum_i \nu_i' \bar{H}_i' - \sum_i \nu_i \bar{H}_i \right] = \\ &= \sum_i \nu_i' \bar{C}_{P,i}' - \sum_i \nu_i \bar{C}_{P,i} = \Delta C_P \end{aligned} \quad (6.3)$$

Legea lui Kirchhoff permite calcularea căldurii unui proces fizic sau chimic pentru o temperatură dată , cunoscând căldura procesului la o altă temperatură. Acest lucru se poate realiza prin integrarea relației (6.3).

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \quad (6.4)$$

În raport cu condițiile date rezolvarea integrării conduce la următoarele rezultate:

-când intervalul de temperatură $\Delta T = T_2 - T_1$ este foarte mic, capacitățile calorice ale corpurilor din sistem sunt practic constante, și deci:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_P(T_2 - T_1) \quad (6.5)$$

(ΔH_{T_1} este o entalpie de referință la temperatura T_1 , în unele situații referința luându-se entalpia la 0K).

- când intervalul de temperatură $\Delta T = T_2 - T_1$ este mare trebuie să se țină seama de dependența capacității calorice cu temperatura:

$$\Delta C_P = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + \dots \quad (6.6)$$

și deci:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta\alpha(T_2 - T_1) + 1/2\Delta\beta(T_2 - T_1)^2 + 1/3\Delta\gamma(T_2 - T_1)^3 + \dots \quad (6.7)$$

Relația (6.3) este cunoscută sub numele de forma diferențială a legii lui Kirchhoff, iar (6.4) forma integrală.

6.4 Călduri de formare

O utilizare foarte largă în calculele termochimice o au căldurile de formare. Căldura de formare este efectul termic asociat formării din elemente în stare standard a unui mol dintr-o substanță, la temperatură și presiune date.

Pentru a putea compara între ele diferitele călduri de formare ele se iau la o stare de referință sau standard.

Se consideră ca stare standard presiunea de o atmosferă și temperatura T . În termochimie această temperatură este $25^{\circ}C$ ($298,15K$) și efectele termice astfel

definite se numesc *călduri de formare standard*, $\Delta_f H_{298}^0$ (indicele superior se referă la presiunea $P=1$, iar cel inferior la temperatură).

Din definierea căldurilor de formare standard rezultă că *efectul termic standard de formare al elementelor este zero*

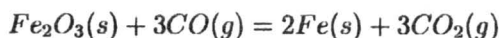
Căldurile de formare sunt tabelate pentru un număr foarte mare de compuși. Pentru marea majoritate a compușilor semnul entalpiei de formare standard este negativ, excepție fac corpurile instabile (atomi liberi, hidrocarburi nesaturate, etc.).

Din ecuația de definire a căldurii de reacție și din legea lui Hess se obține expresia căldurii de reacție în condiții standard, din entalpiile de formare standard ale substanțelor din sistem:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i' (\Delta_f H_{298}^0)_i' - \sum_i \nu_i (\Delta_f H_{298}^0)_i \quad (6.8)$$

Această relație are o importanță deosebită deoarece permite alcătuirea tabelelor de date termochimice pe substanțe și nu pe reacții chimice, care sunt nelimitate ca număr.

Dé exemplu pentru reacția:



efectul său termic standard se calculează cunoscând:

$$(\Delta_f H_{298}^0)_{Fe_2O_3} = -196,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\Delta_f H_{298}^0)_{CO} = -26,40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\Delta_f H_{298}^0)_{CO_2} = -94,05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aplicând ecuația (6.8) rezultă:

$$\Delta_r H_{298}^0 = -3(94,05) - [-3(26,40)] - (-196,2) = -6,75 \text{ kcal mol}^{-1}$$

6.5 Călduri de combustie

Căldura de combustie este efectul termic care însoțește arderea completă a unui mol de compus, la presiunea de o atmosferă și la o temperatură dată. În termochimie

această temperatură este $T = 298.16K(25^{\circ}C)$ și în aceste condiții se definește *căldura de ardere (combustie) standard*, $\Delta_c H_{298}^0$, care se găsește tabelată pentru un număr foarte mare de compuși. Toate valorile entalpiilor de ardere sunt afectate cu semnul minus, prin ardere se cedează căldură.

Din căldurile de combustie se pot calcula căldurile de reacție după relația:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i (\Delta_c H_{298}^0)_i - \sum_j \nu'_j (\Delta_c H_{298}^0)_{j'} \quad (6.9)$$

obținută ca și în cazul căldurilor de formare din ecuația de definire a căldurii de reacție și din legea lui Hess.

Într-un șir de procese de combustie la care iau parte un compus format din diferite elemente și fiecare element în parte, aplicând legea lui Hess se poate deduce expresia căldurii de formare a compusului considerat în raport cu căldurile de combustie din șirul considerat:

$$[(\Delta_f H)_{298}^0]_{AB} = [\Delta_c H_{298}^0]_A + [\Delta_c H_{298}^0]_B - [\Delta_c H_{298}^0]_{AB}$$

sau generalizând:

$$[\Delta_f H_{298}^0]_C = \sum_{i=1}^6 \nu_i (\Delta_c H_{298}^0)_i - (\Delta_c H_{298}^0)_C \quad (6.10)$$

*C: simbolizează un compus format din c componente.

Căldura unei reacții se poate calcula și prin intermediul *energii de legătură* care reprezintă cantitatea de energie dată unui mol de substanță pentru ruperea unei anumite legături și separarea atomilor sau radicalilor formați.

Efectul termic al unei reacții este egal cu diferența dintre energiile legăturilor rupte și ale celor formate:

$$(\Delta_r H)_{T,P} = \sum_i (n_i \epsilon_i)_{rupte} - \sum_j (n_j \epsilon_j)_{formate} \quad (6.11)$$

unde n_i reprezintă numărul de legături de tip i cu energia de legătură ϵ_i .

Însumare energiilor de legătură pentru toate legăturile chimice dintr-o moleculă se identifică cu valoarea căldurii de formare a moleculei din atomi.

Energia unei legături chimice include trei tipuri de termeni, reprezentați de energia de disociere, energia de reorganizare a radicalului format la disocierea

moleculii și un termen care ține seama de modificarea numărului de interacții între atomii neînvecinați.

Numai energiile de disociere ale moleculelor biatomice au o semnificație teoretică riguroasă, valoarea lor fiind determinată din spectrele optice ale moleculelor.

Energiile de legătură ale moleculelor mai complicate sunt aproximative deoarece la evaluarea lor de obicei se neglijează interacțiunile dintre ele.

Capitolul 7

Aplicații ale principiului întâi în procese metabolice

Procesele metabolice care se desfășoară în organismele vii pot fi considerate sisteme termodinamice deschise, în care au loc reacții consecutive, în cursul cărora are loc continuu schimb de substanță între celulele organismului și mediul înconjurător (vecinatate), mediu care poate fi considerat un substrat celular activ.

Schimbul de substanță între celulă și mediul exterior are ca efect regenerarea produșilor inițiali și eliminarea de produși în exterior. Pe seama acestui schimb și a reacțiilor care au loc se produce o disipare de energie în substrat.

Un sistem metabolic poate fi reprezentat schematic astfel:



X și Y pot fi substanțe chimice diferite și în acest caz este vorba de o transformare chimică a lui X , de obicei catalizată de o enzimă, sau poate fi aceeași substanță și în acest caz este vorba despre o deplasare a lui X dintr-o parte în alta (transportul glucozei prin membrane celulare musculare). Conversia lui X și Y poate să fie reprezentată prin mai multe reacții consecutive, de exemplu, conversia glucozei în lactat prin secvența de reacții cunoscută sub numele de glicoliză.

Întrucât sistemele metabolice operează la presiune constantă, funcția termodinamică cea mai utilă pentru caracterizarea energetică a lor este entalpia, ΔH .

Pentru majoritatea sistemelor metabolice, valorile lui ΔH sunt la presiune atmosferică, excepție fac speciile care trăiesc în adâncul oceanelor.

7.1 Căldura metabolică

Prezintă interes istoric primul experiment de calorimetrie biochimică întreprins de Lavoisier și Laplace în 1782-1783, experiment inspirat din ideea că respirația poate fi asemănată cu un proces de combustie. Astfel, căldura produsă din exhalarea unei cantități cunoscute de CO_2 de către un organism poate fi egală cu cantitatea de căldură produsă prin oxidarea unei cantități corespunzătoare de carbon.

Experiența efectuată atunci este considerată începutul energeticii metabolice și a constatat în măsurarea cantității de gheață topită de efectul caloric asociat eliminării CO_2 produs de un cobai în 10 ore și compararea acesteia cu cantitatea de căldură produsă în același timp prin arderea unei cantități echivalente de carbon. Rezultatele obținute nu au fost în concordanță cu ipoteza inițială, datorită complexității proceselor care au loc în organism, cobaiul eliminând mai puțin CO_2 decât s-a prevăzut prin măsurarea cantității de oxigen inhalat.

Experimentele au continuat, astfel că în biochimie s-a dezvoltat un domeniu legat de studiul proceselor biochimice prin aplicarea termodinamicii.

Astfel, o aplicație directă a principiului întâi al termodinamicii este determinarea valorii calorice a hranei, care reprezintă cantitatea de căldură eliberată la oxidarea unui gram de hrană până la produși metabolici finiți: CO_2 , uree și este $-dH(\text{cal/g})$.

Primul principiu al termodinamicii permite calcularea valorii calorice a hranei prin însumarea căldurilor produse de componenți. Astfel, dacă 1g de hrană conține a, b, c grame de hidrați de carbon, grăsimi respectiv proteine, se poate scrie:

$$-dH = a(-dH_{\text{hidrați } C \rightarrow CO_2}) + b(-dH_{\text{grăsimi} \rightarrow CO_2}) + c(-dH_{\text{proteina} \rightarrow \text{uree}}) \quad (7.1)$$

Deoarece entalpia se supune principiului întâi, dH nu este influențat de concentrația produșilor intermediari, astfel încât variația de entalpie la oxidarea hranei în organism este aceeași ca a unei oxidări într-un calorimetru.

Dacă un animal reclamă M unități energetice (căldură risipită + lucrul efectuat) într-o zi și dacă $-dH$ unități de energie sunt eliberate, pentru fiecare gram de hrană în timpul oxidării în produse metabolice finite, mecanismul energetic al animalului arată că este necesar $M/(-dH)$ grame de hrană suplimentar pe zi.

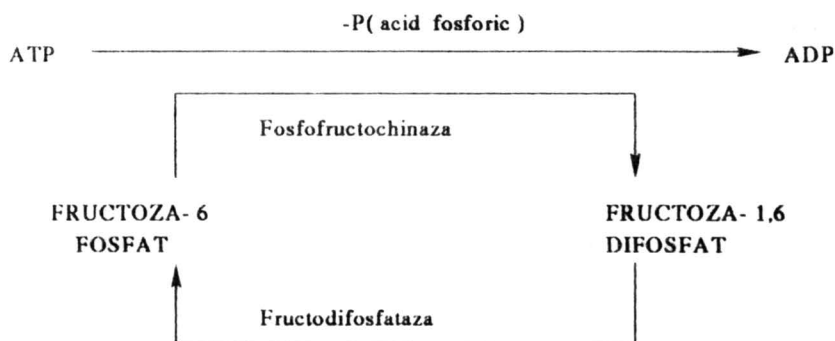
Acest lucru are o mare importanță pentru stabilirea dietelor controlate.

7.2 Mecanismul producerii căldurii metabolice

Deoarece $-dH$ reprezintă căldura produsă de un sistem metabolic sau reacție în "vivo" (nu se face lucru), cunoașterea valorii ei permite să se stabilească mecanismul de producere a căldurii în țesuturile vii.

De exemplu, bondarii în mod normal nu au temperatura constantă a corpului, dar totuși își pot menține constantă temperatura mușchilor aripilor ($> 30^{\circ}C$). Aceasta le permite să se miște ușor în timp ce colectează hrana din flori, fără să piardă timp necesar ridicării temperaturii mușchilor aripilor la o valoare optimă zborului, indiferent de temperatura mediului.

Un astfel de mecanism a fost propus în 1972 de Newsholme și constă în producerea căldurii prin hidroliza ATP (adenozintrifosfat) la ADP (adenozindifosfat) ca rezultat al ciclului intermediarilor glicolitici, fructoză 6-fosfat și fructoză 1,6 difosfat. Ciclul este produsul simultan al enzimelor fosfofructochinază și fructodifosfatază.



Pentru reacția:



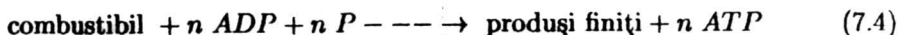
efectul termic este $\Delta H = -5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cum nu s-a efectuat lucru mecanic, fiecare mol de ATP hidrolizat eliberează în exterior 5 kcal . Totuși, ADP și P nu se acumulează ci sunt transformați în ATP prin metabolismul unor produși cum ar fi glucoza sau acizii grași.

În consecință energia totală eliberată în mediul înconjurător ca rezultat al ciclului este:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{hidroliza ADP}} + \Delta H_{\text{regenerare ATP}} \quad (7.3)$$

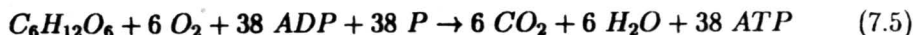
Efectul termic de regenerare a ATP se calculează din reacția:



(în care combustibilul este produsul metabolizat: glucoză sau acizi grași).

În mușchii aripilor bondarilor combustibilul este glucoza, care prin oxidare completă regenerează 38 moli ATP per mol de glucoză.

Potrivit principiului întâi al termodinamicii, căldura eliberată la oxidarea completă a glucozei ($673 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) este suma efectelor termice pentru reacțiile:



și



În consecință, când combustibilul este glucoza 673 kcal sunt eliberate la sinteza și ulterior hidroliza a 38 moli ATP, adică se eliberează aproximativ 18 kcal per mol de ATP.

Acest ciclu explică menținerea constantă a temperaturii mușchilor aripilor bondarilor.

Raționamentul este valabil numai în cazul în care nu se efectuează lucru mecanic care ar diminua căldura eliberată.

Efectele termice la presiune atmosferică, pentru cele mai importante reacții metabolice sunt calculate și tabelate. Câteva exemple sunt prezentate în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1: Efectul termic pentru unele reacții metabolice

Reacția	$\Delta H_{298}^0 (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
PALMITAT + $23\text{O}_2 \rightarrow 16\text{CO}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$	-2398
GLUCOZĂ + $6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-673
2GLUTAMAT + $9\text{O}_2 \rightarrow 9\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{uree}$	-462
2ALANINĂ + $6\text{O}_2 \rightarrow 5\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{uree}$	-312
PIRUVAT + $\text{NADH} \rightarrow \text{lactat} + \text{NAD}$	-11 la pH:7,3
ATP $\rightarrow \text{ADP} + \text{P}$	-5

Capitolul 8

Principiul II al termodinamicii

Principiul II al termodinamicii poate fi privit ca o dezvoltare a primului principiu, ca o completare a acestuia. În timp ce principiul întâi informează doar asupra transformărilor care au loc în sistem, fără a specifica condițiile desfășurării procesului, principiul II dă un răspuns întrebării dacă un proces termodinamic este posibil sau nu în condiții date.

Pentru chimiști principiul II al termodinamicii are o mare importanță deoarece le dă posibilitatea să stabilească dacă în anumite condiții o reacție chimică poate avea loc sau nu. Un alt aspect mult mai general al principiului II este cel legat de condițiile de transformare a energiei în lucru mecanic.

Principiul întâi stabilește că atunci când căldura este transformată în lucru mecanic, acesta este echivalent cu căldura absorbită, dar nu informează despre condițiile în care transformarea este posibilă, este deci un principiu de bilanț.

Principiul II este un principiu evolutiv care arată că în timp ce travaliul se poate transforma direct în orice formă de energie fără a lăsa schimbări necompensate în sistem sau în mediu, energia termică absorbită de un sistem, în condiții date, nu poate fi transformată integral în lucru mecanic în aceleași condiții (căldura absorbită de sistem are ca efect direct numai variația energiei sale interne).

Principiul II stabilește criteriile de desfășurare fizico-chimice și sensul lor de evoluție pentru condiții date prin intermediul funcției de stare, entropia, care spre deosebire de energia internă se conservă numai în cazul proceselor quasistatice, în sisteme izolate și crește în procesele nestatice.

Astfel, principiul II permite clasificarea proceselor care pot decurge într-un sis-

tem termodinamic în două categorii: procese cvasistatice sau reversibile și procese nestatice, naturale, spontane sau ireversibile.

8.1 Procese reversibile și ireversibile

Dacă se consideră un sistem oarecare în care are loc procesul ABC, acest proces este numit *reversibil* dacă se cunoaște și procesul invers CBA, adică procesul în care variabilele de stare revin la starea inițială pe aceeași cale și prin aceleași valori intermediare însă în sens opus și în care modificările de energie și de masă să aibă aceeași valoare dar de semn contrar.

Prin urmare, dacă de exemplu într-o transformare reversibilă ABC sistemul absoarbe căldura Q , la transformarea CBA, adică la revenirea la starea inițială pe aceeași cale va ceda aceeași căldură Q .

Toate transformările de stare care nu satisfac aceste condiții sunt numite *ireversibile*. S-a constatat că toate procesele care au loc în natură fără intervenție din exterior (spontane) sunt procese ireversibile, iar procesele reversibile pot fi considerate doar cazuri limită idealizate ale fenomenelor reale. În opoziție cu fenomenele naturale, există fenomene antinaturale, care nu se declanșează spontan ci numai prin aport de energie. De exemplu, difuziunea gazelor este un proces spontan, dar procesul invers, de separare nu se produce spontan.

Procesele ireversibile sunt nestatice în opoziție cu cele reversibile care au caracter cvasistatic.

Noțiunea de reversibilitate este strâns legată de cea de echilibru, iar condițiile de reversibilitate ale proceselor elementare sunt și condiții de echilibru. Prin modificarea extrem de mică a condițiilor de echilibru se poate produce un fenomen natural care nu diferă decât infinit de puțin de procesul reversibil dat.

Procesele ireversibile decurg până ce se instalează o stare de echilibru pentru condițiile date.

8.2 Enunțurile principiului II al termodinamicii

Principiul II spre deosebire de principiul întâi nu poate fi enunțat în mod unitar. Formulările principiului II, generate de diferitele sale aspecte și de contribuțiile

diverse aduse la fundamentarea sa, sunt însă echivalente din punct de vedere fizic.

Principiul II a fost introdus de Sadi Carnot în 1824, pornind de la cerința practică de a îmbunătăți randamentul mașinilor termice. Clarificarea enunțurilor acestui principiu are o istorie de aproape un veac și începe cu teorema lui Carnot restrânsă la condițiile de funcționare a mașinilor termice, se dezvoltă în enunțuri mai largi date de Clausius în 1850 și apoi de W. Thomson (Lordul Kelvin) și Planck în 1851, pentru a căpăta forma cea mai cuprinzătoare în enunțul propus de Caratheodory, care permite o distincție netă între evoluția proceselor quasistatice -reversibile și evoluția proceselor nonstatice-ireversibile.

Enunțul lui Clausius - afirmă că este imposibil transferul de căldură la finele unui ciclu de transformări de la un corp rece la altul mai cald, fără conversia unei anumite cantități de lucru în căldură. Generalizarea acestui enunț arată că toate procesele naturale sunt ireversibile.

Enunțul dat de *Thomson și Planck* stabilește că într-un proces ciclic reversibil este imposibil transferul căldurii de la un rezervor termic și conversia sa integrală în lucru, fără ca în același timp să se transfere o anumită cantitate de căldură de la un corp cald la un corp mai rece.

Anterior acestor postulate, Carnot a găsit relația de transformare a căldurii în lucru mecanic, care reprezintă de fapt prima formulare matematică a principiului II.

Enunțul dat de *Carnot* stabilește că randamentul oricărei mașini termice ciclice, depinde numai de diferența de temperatură între cele două rezervoare de căldură (sursa caldă și sursa rece) și nu depinde de natura fluidului de transformare.

Carnot a imaginat următorul proces de transformare a căldurii în lucru mecanic, denumit *ciclul Carnot* (fig. 8.1). Mașina termică este constituită dintr-un cilindru cu piston în care se găsește un mol de gaz ideal ca fluid motor.

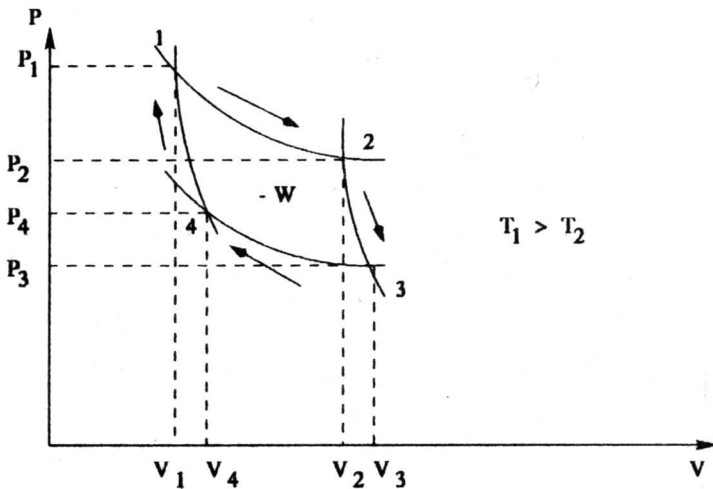


Figura 8.1 Ciclul Carnot in coordonate P-V (Clapeyron)

Printr-un proces de dilatare izotermă reversibilă (izoterma 1 → 2) fluidul ia o cantitate de căldură Q_1 de la un termostat care se găsește la temperatura T_1 (sursa caldă). Printr-o dilatare adiabatică reversibilă, fluidul se răcește de la temperatura T_1 la T_2 (adiabata 2 → 3). Apoi fluidul este comprimat izoterm reversibil (izoterma 3 → 4) cheltuindu-se un lucru mecanic din exterior și cedându-se cantitatea de căldură Q_2 unui termostat care se găsește la temperatura T_2 (sursa rece). În sfârșit printr-o comprimare adiabatică reversibilă (adiabata 4 → 1) fluidul este readus la starea inițială.

Aceste transformări sunt redată de ecuațiile:

-destinderea izotermă (1 → 2)

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -W_1 \quad (8.1)$$

-destinderea adiabată (2 → 3)

$$W_2 = C_V(T_2 - T_1) < 0 \quad (8.2)$$

-comprimarea izotermă (3 → 4)

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -W_3 \quad (8.3)$$

-comprimarea adiabată (4 → 1)

$$W_4 = C_V(T_1 - T_2) > 0 \quad (8.4)$$

Lucrul mecanic total este:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (8.5)$$

sau

$$W = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (8.6)$$

În acord cu ecuațiile (8.1) și (8.3) rezultă că:

$$W = -(Q_1 + Q_2) \quad (8.7)$$

$$Q_1 + Q_2 > 0 \quad (8.8)$$

astfel că lucrul mecanic pe întreg ciclul este negativ.

Din raportul ecuațiilor (8.1) și (8.3) rezultă:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \ln V_2/V_1}{T_2 \ln V_4/V_3} \quad (8.9)$$

Volumele se pot corela între ele scriind ecuațiile adiabatelor:

$$\begin{aligned} 2 \rightarrow 3 \quad T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ 4 \rightarrow 1 \quad T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (8.10)$$

De unde rezultă că:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (8.11)$$

astfel că ecuația (8.9) devine:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \quad (8.12)$$

sau

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (8.13)$$

Raportul dintre cantitatea de căldură schimbată izoterm și reversibil și temperatura corespunzătoare schimbului se numește *căldură redusă*.

Pentru ciclul Carnot, suma căldurilor reduse este zero, iar pentru un ciclu ireversibil este mai mică decât zero, deci:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (8.14)$$

Cum randamentul unei mașini termice este raportul dintre căldura transformată în lucru mecanic și cantitatea totală de căldură primită de la sursa caldă (Q_2 se afectează cu semnul minus fiind căldura cedată condensatorului), se poate scrie:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (8.15)$$

Randamentul este cu atât mai mare cu cât valoarea absolută a lui Q_2 este mai mică, dar ea nu poate să scadă sub limita stabilită de considerațiile lui Carnot. Randamentul maxim al unei mașini termice care funcționează între temperaturile T_1 și T_2 este deci:

$$\eta_{max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (8.16)$$

Cum s-au presupus condiții ideale, ciclul reversibil Carnot are loc cu un randament maxim în raport cu orice alt ciclu real care lucrează între aceleași limite de temperatură.

Astfel corelând ecuația (8.15) cu (8.16) se obține:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (8.17)$$

Rezultă că nu se poate converti căldură în lucru mecanic decât cu două surse de căldură între care există o diferență de temperatură.

Se pot formula concluzii importante:

- a) randamentul ciclului Carnot depinde de temperaturile absolute ale sursei calde și sursei reci, crescând cu creșterea temperaturii sursei calde sau scăderea temperaturii sursei reci.
- b) randamentul ciclului Carnot este o mărime subunitară. Ar deveni unitar dacă $T_2 = 0$ sau $T_1 = \infty$, ceea ce este practic imposibil. De aici rezultă netransformarea integrală a căldurii primite în lucru mecanic, o parte fiind transferată sursei reci.
- c) randamentul ciclului Carnot este nul pentru $T_1 = T_2$, deci nu se poate transforma căldură în lucru mecanic dacă cele două surse au aceeași temperatură (sunt în echilibru termic).
- d) randamentul ciclului nu depinde de proprietățile fizice ale fluidului de lucru.

Din expresia randamentului rezultă că nu se poate converti căldură în lucru mecanic decât cu două surse de căldură între care există o diferență de temperatură.

Din toate enunțurile și concluziile prezentate rezultă că nu poate fi concepută o mașină termică care să funcționeze cu o singură sursă de căldură (căldura nu este disponibilă în condiții izoterme), demonstrându-se astfel imposibilitatea existenței unui *perpetuum mobile de specia a II-a*. Existența unui asemenea mecanism ar implica $Q_1 = Q_2$ și deci $\eta = 0$, ceea ce demonstrează imposibilitatea de a realiza o mașină care să transforme periodic, fără compensație căldura unui corp în lucru.

Orice ciclu poate fi transpus într-o infinitate de cicluri Carnot, ansamblul lor fiind echivalent cu ciclul inițial (fig. 8.2).

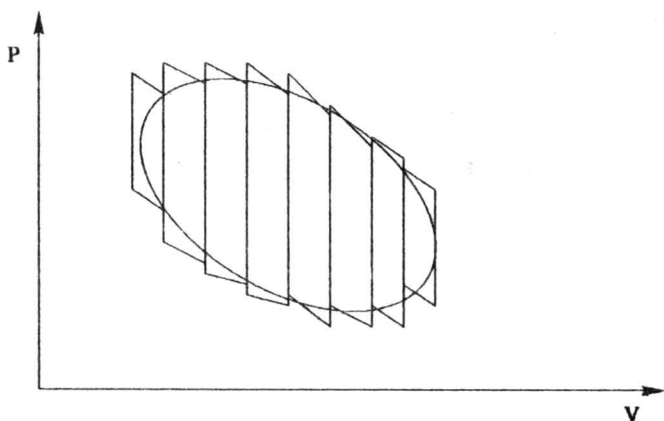


Figura 8.2 Descompunerea unui ciclu reversibil în cicluri Carnot elementare

Dacă se parcurg succesiv aceste cicluri, se efectuează pentru fiecare ciclu câte un drum în două sensuri (fig. 8.3).

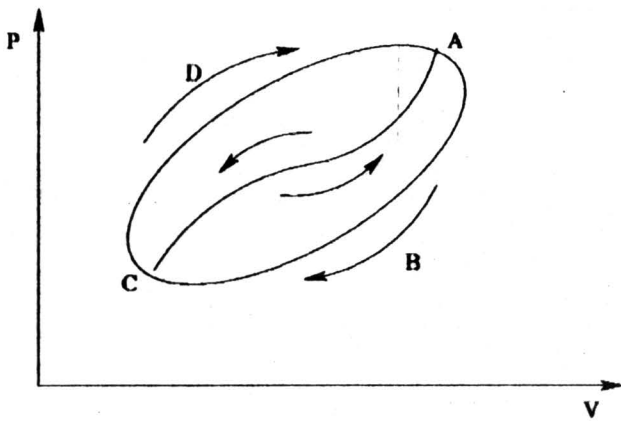


Figura 8.3 Energia asociată unei transformări, dependența de drumul urmat de proces pe conturul ciclului principal ABCD.

Noile efecte se anulează și contează numai energia asociată transformării pe drumul indicat de conturul principal (o curbă dințată constituită dintr-o serie de izoterme care aproximează conturul ciclului principal).

Transpunerea ecuației (8.14) pentru cicluri infinit mici este:

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \leq 0 \quad (8.18)$$

Însumând toate căldurile reduse corespunzătoare acestor cicluri, se obține expresia valabilă pentru tot ciclu:

$$\oint_{\text{rev}} \frac{dQ}{T} = 0 \quad (8.19)$$

și

$$\oint_{\text{irev}} \frac{dQ}{T} < 0 \quad (8.20)$$

sau în general:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (8.21)$$

Mărimea dQ_{rev}/T se notează cu dS . Funcția S , denumită *entropie*, a fost introdusă în 1864 de Clausius și este definită de relația:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (8.22)$$

Din relația (8.19) rezultă:

$$\oint dS = 0 \quad (8.23)$$

Se poate renunța la indicele "reversibil", dar trebuie avut în vedere că schimbul de căldură din relația de definire a entropiei se referă la procese reversibile.

Entropia este o funcție de stare a cărei variație elementară îndeplinește caracteristicile unei diferențiale totale exacte:

$$dS = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} = S_B - S_A \quad (8.24)$$

S-a arătat în cadrul principiului întâi că mărimea dQ nu este diferențială totală exactă. Dacă dQ se înmulțește cu $1/T$ se obține o diferențială totală exactă, iar $1/T$ este în limbaj matematic factorul integrant al lui dQ .

Enunțurile principiului II s-au fundamentat prin generalizarea unui număr mare de experiențe. Tratarea sa matematică de către Caratheodory, realizată fie în conexiune cu enunțurile fizice, fie prin aplicarea ecuației Pfaff, este abstractă dar convingătoare.

Caratheodory a reformulat principiul II sub forma inaccesibilității adiabatice: în vecinătatea fiecărei stări a unui sistem termic omogen, în echilibru, există stări care nu pot fi atinse prin procese adiabatice reversibile. Acest principiu își găsește o explicație fizică simplă prin intermediul particularității entropiei de a fi constantă în procesele adiabatice quasistatice (sunt procese izoentropice). De aici rezultă imposibilitatea de a duce un sistem pe cale adiabatică, de la starea A cu entropia S_A , la starea B cu entropia S_B .

Excluzând posibilitatea unei asemenea tranziții, atingerea stării A pe cale reversibilă se realizează printr-un ciclu format din două izoterme și două adiabate. Este insuficientă o transformare izotermă și una adiabată, acestea se intersectează într-un singur punct.

Cu excepția punctului de intersecție, toate celelalte puncte ale izotermei date sunt inaccesibile pe cale adiabatică reversibilă. Din considerațiile cuprinse de teorema lui Caratheodory, care trebuie privită în corelație cu enunțurile fizice, rezultă mai evident decât în ecuația lui Clausius legătura dintre schimbul termic într-o transformare și funcția de stare entropie.

Se stabilește că schimbul de căldură dQ , pe un drum reversibil, ca o funcție de volum și temperatură, posedă un factor integrant $1/T(t)$ dependent numai de temperatura sistemului. Astfel cantitatea elementară de căldură quasistatică raportată

la factorul $T(t)$ devine diferențială totală exactă. $T(t)$ s-a numit temperatură termodinamică sau temperatură absolută și este o funcție monotonă crescătoare și poate fi pusă în corespondență biunivocă cu temperatura empirică.

Prin principiul lui Caratheodory se scoate în evidență și rolul energiei termice cu specific calitativ diferit de alte forme de energie, în diferitele transformări. Astfel dacă ar fi posibilă o trecere de la o stare la alta a unui sistem printr-o transformare în care să se facă abstracție de energia termică, un număr mare de fenomene care se petrec în prezența energiei termice s-ar anihila, iar principiul II și-ar pierde sensul.

8.3 Principiul II în procese reversibile

Entropia este o mărime extensivă cu caracter aditiv având asociate ca variabile de stare fie T, V, λ , fie T, P, λ .

Variația elementară a entropiei este o diferențială totală exactă cu toate caracteristicile fizice pe care le implică.

Astfel pentru $S = S(T, V, \lambda)$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \quad (8.25)$$

iar pentru $S = S(T, P, \lambda)$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \quad (8.26)$$

Pentru un proces ciclic de echilibru (cvasistatic) în virtutea ecuațiilor (8.19) și (8.23) se poate scrie:

$$\frac{dQ}{T} = 0 \text{ sau } dS = 0 \quad (8.27)$$

Dacă în ecuația (8.27) se substituie succesiv ecuațiile (2.11) și (2.24) atribuite mărimii dQ de principiul întâi, se obțin relații de legătură între principiile întâi și al doilea:

$$TdS = dE + PdV \quad (8.28)$$

și:

$$TdS = dH - VdP \quad (8.29)$$

Ținând seama de ecuațiile (2.22) și (2.30) ecuațiile (8.28) și (8.29) devin:

$$dS = \frac{1}{T}[C_{V,\lambda}dT + l_{T,\lambda}dV + \Delta E_{T,V}d\lambda] \quad (8.30)$$

și:

$$dS = \frac{1}{T}[C_{P,\lambda}dT + h_{T,\lambda}dP + \Delta E_{T,P}d\lambda] \quad (8.31)$$

Ecuațiile (8.30) și (8.31) prin integrare dau variațiile stoichiometrice ale entropiei la trecerea cvasistatică a unui sistem dintr-o stare în alta. Se pune în evidență imposibilitatea obținerii valorilor absolute ale entropiei, accesibilă numai ca o variație asociată unei transformări, în raport cu entropia de referință.

În condiții restrictive, pentru sisteme cu compoziție constantă, la E și V constante sau la H și P constante ecuațiile (8.28) și (8.29) dau criteriile generale de echilibru:

$$(dS)_{E,V} = 0 \quad (8.32)$$

și:

$$(dS)_{H,P} = 0 \quad (8.33)$$

Aceste criterii de echilibru arată că în sisteme izolate nu se înregistrează variații de entropie pentru procese cvasistatice, la parametrii constanți.

Cu toată generalitatea acestor criterii, ele sunt dezavantajate din cauza parametrilor dificil de menținut constanți .

8.4 Principiul II în procese ireversibile

Principiul II al termodinamicii pentru procese nestatice în sisteme izolate este reprezentat de legea creșterii de entropie.

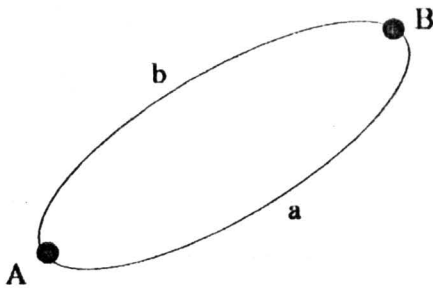


Figura 8.4 Trecerea unui sistem între stările de echilibru A și B printr-o transformare reversibilă (a) și ireversibilă (b)

Dacă se consideră că un sistem poate trece între două stări de echilibru apropiate A și B (figura 8.4) fie ireversibil pe drumul AaB fie reversibil pe drumul BbA, întregul proces ciclic considerându-se ireversibil, potrivit ecuației (8.20) se poate scrie:

$$\oint_{\text{irev}} \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{\text{irev}}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} < 0 \quad (8.34)$$

deci:

$$\int_A^B \frac{dQ_{\text{irev}}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} < 0$$

Ținând seama de expresia de definire a entropiei (ecuația 8.24) se poate scrie:

$$dS > \frac{dQ_{\text{irev}}}{T} \quad (8.35)$$

Reunind expresiile (8.22) și (8.35) și dacă se renunță la indici se obține:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (8.36)$$

Această relație reprezintă *formularea matematică cea mai generală* a principiului al doilea al termodinamicii.

Cu expresiile principiului întâi (2.11) și (2.24) inegalitatea (8.36) devine:

$$TdS \geq dE + PdV \quad (8.37)$$

$$TdS \geq dH - VdP \quad (8.38)$$

La E și V constante respectiv la H și P constante, inegalitățile (8.37) și (8.38) devin:

$$(dS)_{E,V} \geq 0 \quad (8.39)$$

și:

$$(dS)_{H,P} \geq 0 \quad (8.40)$$

Aceste inegalități constituie criteriile generale de selecție ale fenomenelor posibile dintr-o totalitate de procese propuse, indicând sensul unic de desfășurare al proceselor naturale în sisteme izolate. Semnul egal corespunde echilibrului.

Entropia este măsura capacității de evoluție a unui sistem și a gradului său de ireversibilitate cu cât entropia are o valoare mai mare pentru un corp sau un sistem, cu atât șansele sale de transformare sunt mai reduse. Capacitatea de evoluție a sistemului se epuizează complet la atingerea valorii maxime a entropiei pentru sistemul dat. În aceste condiții sistemul atinge starea de echilibru când nu se mai înregistrează variații de entropie, $dS = 0$.

Deci principiul al doilea al termodinamicii se poate formula cu ajutorul entropiei astfel: în orice sistem izolat entropia sistemului păstrează o valoare constantă dacă în sistem au loc numai procese reversibile și entropia crește dacă au loc și procese ireversibile.

Orice sistem izolat tinde starea de entropie maximă.

8.5 Căldură necompensată și entropie creată

Procesele naturale se produc în sisteme izolate cu variații elementare pozitive de entropie. În sistemele neizolate se pot înregistra și scăderi de entropie, dacă se cedează căldură mediului (sau altui sistem) a cărui entropie crește corespunzător.

Relația fundamentală a principiului II (8.36) se poate scrie și sub forma:

$$TdS - dQ \geq 0 \quad (8.41)$$

În cazul proceselor reversibile $TdS - dQ = 0$ iar în cazul proceselor ireversibile $TdS - dQ > 0$. Diferența $TdS - dQ$ a fost numită de Clausius *căldură necompensată* și se notează cu dQ' :

$$dQ' = TdS - dQ \geq 0; \quad dQ' \geq 0 \quad (8.42)$$

Căldura necompensată intervine în procesele ireversibile ca o mărime pozitivă și se anulează în transformările reversibile.

În relația (8.42) dQ este o cantitate foarte mică de căldură schimbată de sistem cu mediul exterior, iar dQ' este energia termică creată în interiorul sistemului în urma unui proces ireversibil.

Ecuția (8.42) se mai poate scrie:

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} \geq 0 \quad (8.43)$$

sau $TdS = dQ + dQ'$ Introducând notațiile:

$$d_e S = \frac{dQ}{T} \quad (8.44)$$

și:

$$d_i S = \frac{dQ'}{T} \quad (8.45)$$

în care $d_e S$ este entropia schimbată de sistem cu mediul exterior iar $d_i S$ este entropia creată în cursul procesului ireversibil, ecuația (8.43) devine:

$$dS = d_e S + d_i S \geq 0 \quad (8.46)$$

Se poate spune că entropia unui sistem variază fie datorită transportului de entropie de la sistem spre mediu sau din mediu spre sistem ($d_e S$), fie prin crearea entropiei în sistem ($d_i S$).

Variația $d_e S$ poate fi pozitivă, egală cu zero sau negativă (depinde de interacția sistemului cu mediul) iar $d_i S$ poate fi pozitivă sau egală cu zero.

Există cazurile:

- -sistem adiabatic, izolat, care nu schimbă nici materie nici căldură cu mediul, adică $d_e S = 0$ ceea ce înseamnă că $d_i S \geq 0$;
- -sistem închis care poate schimba numai căldură cu mediul, deci $d_e S = dQ/T$, ceea ce duce la $dS \geq dQ/T$ ($dS \geq d_e S$);
- -sisteme deschise care pot schimba atât materie cât și căldură cu mediul, $d_e S$ conține și un termen legat de transferul de materie. Semnul entropiei externe este identic cu semnul cantității de căldură schimbată cu mediul (conform cu convenția de semn). Entropia creată în sistem este întotdeauna pozitivă: *în procesele ireversibile se crează entropie, nu se distruge, $d_i S > 0$.*

În procesele quasistatice, $d_i S = 0$, iar variația entropiei sistemului este riguros egală cu entropia externă.

8.6 Formularea locală a principiului II

Ecuția (8.46) este prelucrată în termodinamica proceselor ireversibile, postulându-se menținerea ecuațiilor date și pentru părți arbitrare de mici din sistem, cu condiția ca acestea să mai păstreze caracteristicile unui sistem termodinamic. Apare astfel necesară o formulare locală a principiului II exprimată astfel: desfășurarea unui proces ireversibil într-un loc dat este legată de producerea de entropie în acel loc.

Apar noțiuni noi ca: *sursă de entropie*, σ , *flux (curgere) de entropie*, J_s , etc..

Sursa de entropie are expresia:

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} \quad (8.47)$$

și reprezintă entropia produsă în unitatea de timp și de volum, într-o zonă dată a sistemului. Semnificația formulării locale a principiului II se poate pune în evidență comparând consecințele sale cu cele ale formulării clasice.

În formularea clasică un proces ireversibil se caracterizează prin creșterea entropiei sistemului și a mediului exterior. Considerând sistemul și mediul ca o unitate izolată de rest, clasic pentru un proces ireversibil se poate scrie:

$$dS = dS_{\text{sistem}} + dS_{\text{mediu}} > 0 \quad (8.48)$$

sau utilizând ecuația (8.46):

$$dS = d_e S_{\text{sistem}} + d_i S_{\text{sistem}} + d_e S_{\text{mediu}} + d_i S_{\text{mediu}} > 0 \quad (8.49)$$

Schimbul de entropie între sistem și mediu respectă egalitatea:

$$d_e S_{\text{sistem}} = -d_e S_{\text{mediu}} \quad (8.50)$$

încât relația (8.49) devine:

$$d_i S_{\text{sistem}} + d_i S_{\text{mediu}} > 0 \quad (8.51)$$

Deci suma creșterii de entropie provenită din producerea ei în cursul procesului ireversibil în sistem și în mediu este pozitivă.

Deci suma creșterii de entropie provenită din producerea ei în cursul procesului ireversibil în sistem și în mediu este pozitivă.

În formularea clasică se admite cazul:

$$\begin{aligned} d_i S_{\text{sistem}} &< 0 \\ d_i S_{\text{mediu}} &> 0 \end{aligned} \quad (8.52)$$

adică se admite posibilitatea dispariției de entropie într-un loc, pe seama producerii ei în alt loc, cu condiția ca $d_i S_{\text{sistem}} + d_i S_{\text{mediu}} > 0$.

Acest lucru este exclus în formularea locală care cere ca în orice loc în care are loc un proces ireversibil alături de inecuația (8.51) trebuie respectate și inegalitățile:

$$\begin{aligned} d_i S_{\text{sistem}} &> 0 \\ d_i S_{\text{mediu}} &> 0 \end{aligned} \quad (8.53)$$

Rezultă că în orice regiune a sistemului în care are loc un proces ireversibil se creează entropie exprimată prin variația pozitivă $d_i S$. Nu se exclude nici posibilitatea desfășurării, în același loc, a mai multor procese, unele însoțite de o dispariție de entropie, altele cu producere de entropie, încât variația totală $d_i S$ să fie pozitivă.

8.7 Entropie și organism viu

Dacă se consideră un organism viu și mediul său exterior ca o unitate izolată de rest, organismul primește din mediu hrană, oxigen și apă și el dă mediului diferite substanțe. Între organism și mediul său are loc schimb de căldură. În astfel de condiții se află un cosmonaut cu nava sa cosmică.

Organismul cosmonautului este un sistem deschis față de nava bine izolată de spațiul cosmic înconjurător. Potrivit inegalității (8.48) se poate scrie:

$$dS = dS_{\text{cosmonaut}} + dS_{\text{mediu}} > 0 \quad (8.54)$$

și

$$dS_{\text{cosmonaut}} = d_e S_{\text{cosmonaut}} + d_i S_{\text{cosmonaut}} \quad (8.55)$$

dS_{mediu} nu se poate produce decât dacă mediul exterior schimbă materie și energie cu cosmonautul, pentru că mediul înconjurător nu produce practic nici o entropie, deci:

$$dS_{\text{mediu}} = -d_e S_{\text{cosmonaut}} \quad (8.56)$$

Substituind relațiile (8.55) și (8.56) în (8.54) se obține:

$$dS = d_i S_{\text{cosmonaut}} > 0 \quad (8.57)$$

Dacă starea cosmonautului este staționară:

$$dS_{\text{cosmonaut}} = 0 \quad (8.58)$$

și din relația (8.55) rezultă:

$$d_e S_{\text{cosmonaut}} = -d_i S_{\text{cosmonaut}} \quad (8.59)$$

Relațiile (8.56) și (8.59) conduc la egalitatea:

$$dS_{\text{mediu}} = d_i S_{\text{cosmonaut}} \quad (8.60)$$

Cu această ultimă relație, inegalitatea (8.57) devine:

$$dS = dS_{\text{mediu}} = d_i S_{\text{cosmonaut}} > 0 \quad (8.61)$$

Astfel starea staționară a cosmonautului este menținută prin creșterea entropiei în mediul exterior, deoarece în acest caz se realizează trecerea entropiei din organismul cosmonautului în mediul exterior.

Această trecere compensează producerea de entropie din organism. Astfel, de interpretează cuvintele lui *Schrödinger*: *organismul se hrănește cu entropie negativă*.

Entropia mediului exterior crește deoarece cosmonautul degajă căldură și pentru că entropia substanțelor pe care le eliberează cosmonautul este superioară celei a substanțelor consumate.

Această stare staționară a cosmonautului va fi menținută atât timp cât mediul exterior are o cantitate suficientă de substanțe nutritive și procesele ireversibile din organismul cosmonautului nu vor provoca schimbarea lui (îmbătrânirea).

O stare staționară poate fi durabilă dar niciodată eternă. Realizarea sa este determinată de existența a două scale de timp: una rapidă pentru timpul de schimb de entropie cu mediul exterior și o scală relativ lentă pentru timpul de epuizare a rezervelor de substanțe nutritive și de îmbătrânire a organismului.

8.8 Variația entropiei cu parametrii asociați

Variația entropiei cu parametrii de stare și cu parametrul de compoziție se deduce plecând de la ecuația (8.43) în care se substituie ecuațiile (2.18), (2.26) și relația $dQ' = Ad\lambda$ (vezi relația 9.12). Astfel pentru grupul de variabile T, V, λ se poate scrie:

$$TdS = dQ + dQ' = dQ + Ad\lambda$$

și deci:

$$dS = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\lambda} + P \right] dV + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{T,V} + A \right] d\lambda \right\} \quad (8.62)$$

Evident în acest caz $S = S(T, V, \lambda)$ potrivit ecuației (8.25):

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T,V} d\lambda$$

Prin identificarea coeficienților ecuațiilor (8.62) și (8.25) se obțin derivatele parțiale ale entropiei în raport cu parametrii T, V și λ :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\lambda} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,\lambda} = \frac{C_{V,\lambda}}{T} \quad (8.63)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\lambda} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\lambda} + P \right] = \frac{l_{T,\lambda}}{T} \quad (8.64)$$

și:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = \Delta S_{T,V} \quad (8.65)$$

Relațiile (8.63) și (8.64) se mai pot prelucra. Astfel relația (8.63) scrisă sub forma:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,\lambda}$$

se derivează în raport cu V :

$$T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \quad (8.66)$$

Relația (8.64) scrisă sub forma:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\lambda} + P$$

se derivează în raport cu T :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda} \quad (8.67)$$

Din ecuațiile (8.66) și (8.67) rezultă egalitatea:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda} \quad (8.68)$$

În mod analog pentru grupul de variabile T, P, λ :

$$TdS = \bar{d}Q + \bar{d}Q' = \bar{d}Q + Ad\lambda$$

$$dS = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V \right] dP + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + A \right] d\lambda \right\} \quad (8.69)$$

și corespunzător ecuației (8.26) pentru funcția $S = S(T, P, \lambda)$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda$$

Prin identificarea coeficienților ecuațiilor (8.69) și (8.26) se obțin relațiile:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = \frac{C_{P,\lambda}}{T} \quad (8.70)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V \right] = \frac{h_{T,\lambda}}{T} \quad (8.71)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \Delta S_{T,P} \quad (8.72)$$

Urmând un raționament analog celui din cazul precedent se obține expresia lui $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda}$. Astfel, ecuația (8.70) se derivează în raport cu P :

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda}$$

$$T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} \quad (8.73)$$

Relația (8.71) se derivează în raport cu T :

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} + T \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \quad (8.74)$$

Din egalitățile (8.73) și (8.74) rezultă:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \quad (8.75)$$

8.9 Entropia gazului ideal

Principiul II permite determinarea variațiilor de entropie în raport cu o valoare de referință. Combinarea ecuațiilor (8.22) cu (2.18) respectiv (2.26) duc la:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P \right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \right\}$$

și:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V \right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \right\}$$

Pentru un sistem de gaze ideale cu compoziție constantă sau pentru un gaz singular aceste două ecuații devin:

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{RdV}{V} \quad (8.76)$$

și:

$$dS = \frac{C_P dT}{T} - \frac{VdP}{T} = \frac{C_P dT}{T} - \frac{RdP}{P} \quad (8.77)$$

Aceste relații se mai pot scrie sub forma:

$$dS = C_V d \ln T + R d \ln V \quad (8.78)$$

și:

$$dS = C_P d \ln T - R d \ln P \quad (8.79)$$

Prin integrarea relațiilor (8.78) și (8.79) se obține entropia gazului ideal cu aproximația unor constante de integrare:

$$S = S_0 + C_V \ln T + R \ln V \quad (8.80)$$

$$S = S_0' + C_P \ln T - R \ln P \quad (8.81)$$

Una din constantele de integrare se poate elimina prin transpunerea ecuației (8.81) în parametrii T, V , utilizând relația lui Mayer și legea gazelor ideale:

$$S = S_0' + (C_V + R) \ln T - R \ln \frac{RT}{V}$$

$$S = S_0' + C_V \ln T + R \ln T - R \ln R - R \ln T + R \ln V$$

$$S = S_0' + C_V \ln T + R \ln V - R \ln R \quad (8.82)$$

Din egalitatea relațiilor (8.80) și (8.82) se obține:

$$S_0' = S_0 + R \ln R \quad (8.83)$$

Cu această relație (8.83) ecuația (8.81) se poate reformula astfel:

$$S = S_0 + R \ln R + C_P \ln T - R \ln P \quad (8.84)$$

Variația de entropie la trecerea unui mol de gaz dintr-o stare 1 în o stare 2 se exprimă în funcție de parametrii asociați sistemului prin oricare una din ecuațiile:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (8.85)$$

sau:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (8.86)$$

În cazul unor transformări simple, relațiile (8.85) și (8.86) se simplifică după cum urmează:

La T constant:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (8.87)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (8.88)$$

La P constant:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (8.89)$$

La V constant:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (8.90)$$

8.10 Variația entropiei la transformări de fază

Variația stoichiometrică de entropie asociată proceselor reversibile și izoterme (schimbări de stare de agregare) se calculează direct prin integrarea ecuației (8.22):

$$\Delta^{tr} S = \frac{Q_{tr}}{T_{tr}} \quad (8.91)$$

unde Q_{tr} este efectul termic de transformare iar T_{tr} temperatura de transformare.

În condiții izobare:

$$\Delta^{tr} S = \frac{\Delta^{tr} H}{T_{tr}} \quad (8.92)$$

Această ultimă ecuație particularizată pentru fierbere constituie regula lui Trouton care spune că *raportul dintre căldura de fierbere și temperatura de fierbere a unui lichid neasociat este o constantă egală, pentru majoritatea lichidelor organice, cu $21 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$.*

8.11 Entropia asociată unei reacții chimice

Pentru reacții chimice considerate ca procese care au loc reversibil în sisteme izolate, variația de entropie se calculează ca mărime de bilanț între entropiile produșilor de reacție și cele ale reactanților:

$$\left(\frac{dS}{d\lambda}\right)_{T,P} = \Delta S_{T,P} = \sum_i \nu_i' \bar{S}_i' - \sum_i \nu_i \bar{S}_i \quad (8.93)$$

unde entropiile molare parțiale conținute în prima sumă aparțin produșilor de reacție iar cele din suma a doua aparțin reactanților.

8.12 Entropia de amestecare în gaze ideale

Amestecarea gazelor prin difuziune, într-un sistem izolat este un proces natural ireversibil însoțit de creșterea entropiei.

Se consideră un sistem format din i gaze ideale între care nu se manifestă interacții plasate într-un recipient compartimentat (câte n_1, n_2, n_3, \dots moli în fiecare compartiment). Temperatura și presiunea fiind aceleași în întregul sistem.

După îndepărtarea pereților compartimentelor gazele se amestecă, are loc o destindere izotermă a fiecărui gaz în întregul volum al sistemului. În amestecul final, presiunile parțiale ale gazelor sunt P_1, P_2, \dots, P_i , iar suma lor este egală cu P .

În acord cu relația (8.88) stabilită pentru variația entropiei în destinderea izotermă se poate scrie:

$$\Delta S = - \sum_i n_i R \ln \frac{P_i}{P} = - \sum_i n_i R \ln x_i \quad (8.94)$$

Dacă se împarte cu $\sum_i n_i$ se obține variația molară de entropie la difuziunea celor i gaze:

$$\Delta S = S^M = -R \sum_i x_i \ln x_i > 0 \quad (8.95)$$

Ecuția (8.95) este cunoscută sub numele de *paradoxul lui Gibbs*.

Rezultă că prin amestecarea gazelor s-a introdus un element suplimentar de dezordine, care se reflectă în entropia crescută a amestecului. Relația (8.95) pare un paradox pentru că are semnul minus, dar cum fracțiile molare sunt subunitare, semnul lui ΔS este plus, deci entropia de amestecare este pozitivă ceea ce arată ireversibilitatea procesului de amestecare a gazului. Entropia de difuziune depinde numai de compoziția amestecului ideal și nu de natura componentilor. Expresia (8.95) este un paradox real pentru că ea nu se poate aplica în cazul în care gazele sunt identice, caz în care S^M dispare, iar entropia sistemului este aditivă.

Expresia entropiei de amestecare stabilită se aplică și fazelor condensate cu comportare ideală.

Pentru sistemele neideale, ecuația cu aceeași formă include factori corectivi pentru concentrație.

8.13 Formularea statistică a entropiei

Se spune că orice sistem izolat format dintr-un număr mare de molecule evoluează în mod spontan către o stare cu probabilitatea termodinamică mai mare. Pe de altă parte în termodinamica fenomenologică, în cadrul principiului II al termodinamicii se postulează că în orice sistem izolat în care se desfășoară un proces spontan, are loc o creștere a entropiei.

Există deci un paralelism evident între entropie și probabilitatea termodinamică (numărul de microstări). Această corelație este redată de ecuația lui Boltzmann:

$$S = k \ln \Omega \quad (8.96)$$

în care k este constanta lui Boltzmann ($k = R/N_A$) și este constanta universală a gazelor raportată la o singură moleculă.

Considerând expresia probabilității termodinamice în cazul indiscernabilității particulelor (3.4):

$$\Omega_{indis} = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

prin logaritmare și ținând seama de aproximația lui Stirling se obține:

$$\ln \Omega = \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + N \quad (8.97)$$

Legea de distribuție Maxwell-Boltzmann (3.22)

$$N_i = \frac{N g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{z}$$

prin logaritmare duce la expresia:

$$\ln N_i = \ln \frac{N}{z} + \ln g_i - \frac{\epsilon_i}{kT} \quad (8.98)$$

Înmulțind ecuația (8.98) cu $(-N_i)$ și însumând după i se obține:

$$-\sum_i N_i \ln N_i = -\sum_i N_i \ln \frac{N}{z} - \sum_i N_i \ln g_i + \sum_i N_i \frac{\epsilon_i}{kT}$$

sau:

$$-\sum_i N_i \ln N_i = -N \ln \frac{N}{z} - \sum_i N_i \ln g_i + \sum_i N_i \frac{\epsilon_i}{kT} \quad (8.99)$$

Introducând ecuația (8.99) în (8.97), se poate scrie:

$$\ln \Omega_{indis} = -N \ln \frac{N}{z} + \sum_i N_i \frac{\epsilon_i}{kT} + N \quad (8.100)$$

Dar:

$$\sum_i \epsilon_i N_i = N_0 \epsilon_0 + N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + \dots + N_i \epsilon_i = E - E_0$$

adică această sumă este conținutul de energie al sistemului față de energia nivelului zero, este deci conținutul de energie pe mol și care potrivit ecuației (3.74) are expresia:

$$E - E_0 = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V$$

Cu relația (8.100) și cu expresia energiei molare, ecuația lui Boltzmann (8.96) devine:

$$S_{indis} = kN \ln \frac{z}{N} + \frac{Nk^2T^2}{kT} \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V + Nk$$

sau:

$$S_{indis} = R \ln \frac{z}{N} + RT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V + R \quad (8.101)$$

Urmând un calcul analog pentru cazul discernibilității particulelor se obține:

$$S_{dis} = R \ln z + RT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \quad (8.102)$$

Capitolul 9

Viteză de reacție și afinitate chimică

Se consideră un sistem a cărui stare este complet determinată de variabilele T , P și λ . Temperatura și presiunea sunt uniforme în toată întinderea sistemului.

Viteza de reacție v , pentru un proces care se desfășoară în condițiile date poate fi privită ca o funcție de stare; definită în raport cu variația în timp a gradului de avansare al reacției:

$$\frac{d\lambda}{dt} = v(T, P, \lambda) \quad (9.1)$$

Energia termică, creată în sistem în timpul procesului, variază în timp. Această variație rezultă prin derivarea ecuației (8.43) în raport cu timpul:

$$\frac{dQ'}{dt} = T \frac{dS}{dt} - \frac{dQ}{dt} \quad (9.2)$$

Prelucrând termenul dQ/dt în funcție de ecuația (2.26):

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\lambda} \frac{dT}{dt} + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\lambda} - V \right] \frac{dP}{dt} + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T,P} \frac{d\lambda}{dt} \quad (9.3)$$

În raport cu grupul de variabile T, P, λ , termenul dS/dt are expresia:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,\lambda} \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,\lambda} \frac{dP}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T,P} \frac{d\lambda}{dt} \quad (9.4)$$

Cu ecuațiile (9.3) și (9.4), ecuația (9.2) devine:

$$\frac{dQ'}{dt} = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,\lambda} - C_{P,\lambda} \right] \frac{dT}{dt} + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,\lambda} - h_{T,\lambda} \right] \frac{dP}{dt} +$$

$$+ \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T,P} \right] \frac{d\lambda}{dt} \quad (9.5)$$

În virtutea ecuațiilor (8.70) și (8.71) coeficienții creșterilor de temperatură și presiune cu timpul sunt nuli. Astfel ecuația (9.5) ia forma:

$$dQ' = -(\Delta H_{T,P} - T\Delta S_{T,P})d\lambda \quad (9.6)$$

Termenul din paranteză definește *afinitatea chimică* într-una din formulările sale:

$$-A_{T,P} = \Delta H_{T,P} - T\Delta S_{T,P} \quad (9.7)$$

Prelucrând ecuația (9.2) pentru grupul de variabile (T, V și λ) cu ajutorul ecuației (2.18):

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,\lambda} \frac{dT}{dt} + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\lambda} + P \right] \frac{dV}{dt} + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{T,V} \frac{d\lambda}{dt} \quad (9.8)$$

și evident în aceste condiții dS/dt are expresia:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\lambda} \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\lambda} \frac{dV}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T,V} \frac{d\lambda}{dt} \quad (9.9)$$

Introducând relațiile (9.8) și (9.9) în (9.2) și ținând seama de egalitățile (8.63) și (8.64) se obține o altă formulare pentru afinitatea chimică:

$$dQ' = -(\Delta E_{T,V} - T\Delta S_{T,V})d\lambda \quad (9.10)$$

și deci:

$$-A_{T,V} = \Delta E_{T,V} - T\Delta S_{T,V} \quad (9.11)$$

Se poate exprima deci căldura necompensată prin relația:

$$dQ' = Ad\lambda \geq 0 \quad (9.12)$$

Din ecuațiile prin care s-a definit reiese că afinitatea chimică este dependentă de temperatură, presiune și parametrul de compoziție sau temperatură, volum și parametrul de compoziție. Definiția termodinamică a acestei mărimi se va completa astfel că în general se poate scrie:

$$A = A(x, y, z) \quad (9.13)$$

unde x și y pot fi: $TP; TV; SP, SV$; etc.

Inegalitatea (9.12) este satisfăcută dacă A și $d\lambda$ au același semn. Căldura necompensată dQ' și implicit afinitatea trebuie să fie pozitive pentru ca procesul să fie spontan de la stânga la dreapta. Dacă afinitatea este negativă și $d\lambda$ este negativ pentru ca reacția să fie spontană de la dreapta la stânga.

Din ecuațiile (9.1) și (9.12) se obține relația:

$$\frac{dQ'}{dt} = Av \geq 0 \quad (9.14)$$

Discutarea acestei inegalități aduce un supliment de informații asupra afinității chimice. Afinitatea chimică reprezintă valoarea căldurii necompensate la variația gradului de avansare al reacției cu o unitate, adică atunci când reacționează un echivalent gram de substanță. Afinitatea chimică măsoară gradul de spontaneitate al procesului. Semnul afinității chimice și al vitezei de reacție determină sensul de evoluție al procesului.

Astfel:

- în cazul în care $A > 0$ și $v > 0$ procesul evoluează spontan de la stânga la dreapta;
- în cazul în care $A < 0$ și $v < 0$ procesul evoluează spontan de la dreapta la stânga;
- la echilibru $A = 0$ și $v = 0$
- când $A \neq 0$ și $v = 0$ este cazul unui pseudoechilibru;
- când $A = 0$ și $v \neq 0$ este o imposibilitate fizică;

În procesele reale afinitatea are întotdeauna același semn ca și viteza de reacție, iar când afinitatea este zero, viteza de reacție este zero, ceea ce înseamnă că sistemul este în echilibru.

Condiția generală de echilibru chimic se poate reda în raport cu afinitatea astfel:

$$A(T, P, \lambda) = 0 \quad (9.15)$$

Pentru fiecare pereche de valori ale parametrilor de stare există o valoare de echilibru a gradului de avansare al reacției λ_e :

$$\lambda_e = \lambda_e(T, P) \quad (9.16)$$

Dacă se consideră că parametrii asociați afinității sunt T, P și λ și dacă se reprezintă într-un grafic tridimensional dependența parametrilor, totalitatea stărilor de echilibru se așterne pe o suprafață numită suprafață de echilibru, $A(T, P, \lambda) = 0$.

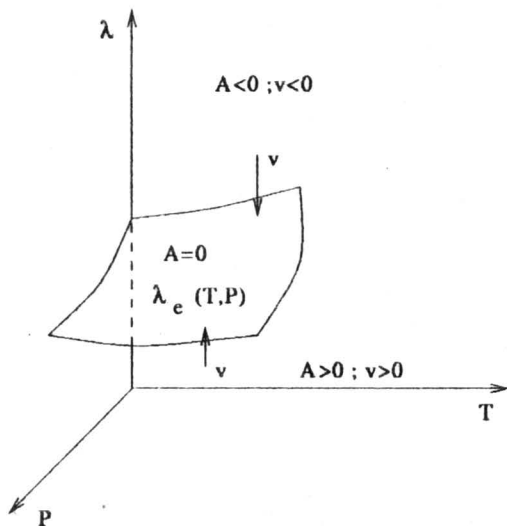


Figura 9.1 Suprafata de echilibru in coordonate (T, P, λ)

Această suprafață împarte spațiul în două regiuni:

- *superioară* cu $A < 0$ și $v < 0$, de unde sistemul trece pe suprafața de echilibru în sensul negativ al axei;
- *inferioară* cu $A > 0$ și $v > 0$, de unde sistemul trece pe suprafața de echilibru în sensul pozitiv al axei.

Afinitatea chimică, mărime fundamentală în tratarea reacțiilor chimice a fost caracterizată riguros prin intermediul potențialelor termodinamice.

Capitolul 10

Potențiale termodinamice

10.1 Potențiale termodinamice. Criterii generale de echilibru și selecție ale proceselor fizico-chimice

Entropia poate furniza informații directe cu privire la evoluția sistemelor izolate (E și V sau H și P constante). Majoritatea proceselor fizico-chimice, printre care și reacțiile chimice, au loc în sisteme deschise (neizolate) care pot fi tratate cu ajutorul entropiei prin intermediul entropiei create (paragraful 8.5).

În termodinamica clasică a proceselor reversibile sistemele deschise sunt tratate prin metoda potențialelor termodinamice. Potențialele termodinamice sunt funcții termodinamice extensive, care se caracterizează prin valori care descresc în evoluția proceselor spontane, întocmai cum în mecanică decurg spontan procesele însoțite de scăderea energiei potențiale.

De aici și denumirea de potențiale termodinamice, atribuită unor mărimi care au același rol în tratarea echilibrului chimic cu cel îndeplinit de energia potențială în caracterizarea echilibrului sistemelor mecanice.

Datorită acestor însușiri, potențialele termodinamice pot fi utilizate drept criterii de echilibru și evoluție pentru procesele fizico-chimice. Aceste criterii sunt mai accesibile experimental decât criteriul entropiei.

Energia liberă sau *potențialul termodinamic Helmholtz*, este un potențial izo-term-izocor. Se notează cu F și se definește ca diferența dintre energia internă a

sistemului, E , și energia legată, TS :

$$F = E - TS \quad (10.1)$$

Ecuția (8.43):

$$TdS = \bar{d}Q + \bar{d}Q'$$

se mai poate scrie:

$$TdS \geq \bar{d}Q \quad (10.2)$$

sau introducând relația (2.11):

$$TdS \geq dE + PdV \quad (10.3)$$

În condiții izoterme această relație devine:

$$d(E - TS)_T \leq -PdV \quad (10.4)$$

Ținând seama de relația de definiție a potențialului Helmholtz (ecuația 10.1) în condiții izoterme și izocore se obține criteriul:

$$(dF)_{T,V} \leq 0 \quad (10.5)$$

care arată că la T și V constante energia liberă Helmholtz nu variază. Acest criteriu se aplică reacțiilor desfășurate izoterm în medii condensate și în special reacțiilor în gaze în condiții izocore.

Energia liberă Helmholtz este o funcție de stare extensivă a cărei variație elementară are proprietatea de a fi o diferențială totală exactă și se exprimă în raport cu variabilele de stare, $F = F(T, V, \lambda)$:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \quad (10.6)$$

Scriind relația (10.1) sub forma:

$$E = F + TS$$

rezultă că energia internă E a sistemului se compune din energia liberă F , care poate fi transformată în lucru mecanic și din energia legată TS care nu poate fi

transformată în lucru mecanic, dar pe care sistemul o poate schimba cu mediul sub formă de căldură.

Pentru o reacție chimică, ecuația (10.1) se scrie:

$$\Delta^r F_{T,V} = \Delta^r E_{T,V} - T\Delta^r S_{T,V} \quad (10.7)$$

unde $\Delta^r F_{T,V}$, $\Delta^r E_{T,V}$ și $\Delta^r S_{T,V}$ sunt variațiile stoechiometrice ale energiei libere, energiei interne și entropiei în reacția chimică.

Majoritatea reacțiilor chimice au loc la o presiune prestabilită care convine procesului. Pentru procesele izoterme-izobare, cele mai frecvente în practică s-a introdus un alt potențial termodinamic, *entalpia liberă* sau *potențialul termodinamic Gibbs*. Acest potențial se notează cu G și se definește ca diferența dintre entalpie, H , și energia legată, TS :

$$G = H - TS \quad (10.8)$$

Relația (8.43) scrisă sub forma:

$$TdS \geq \delta Q \quad (10.9)$$

cu ajutorul relației (2.24) devine:

$$TdS \geq dH - VdP \quad (10.10)$$

În condiții izoterme, ecuația (10.10) se scrie astfel:

$$d(H - TS)_T \leq VdP \quad (10.11)$$

Din ecuațiile (10.8) și (10.11) în condiții izoterme-izobare devine:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (10.12)$$

cea ce constituie criteriul potențialului Gibbs potrivit căruia în condiții izoterm-izobare procesele spontane decurg cu scăderea entalpiei libere, iar la echilibru nu se înregistrează nici o variație a potențialului.

Potențialul Gibbs este o mărime extensivă de variabile T , V și λ , a cărei variație elementară este o diferențială totală exactă:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \quad (10.13)$$

Pentru o reacție chimică ecuația (10.8) se poate scrie:

$$\Delta^r G_{T,P} = \Delta^r H_{T,P} - T \Delta^r S_{T,P} \quad (10.14)$$

unde $\Delta^r G_{T,P}$, $\Delta^r H_{T,P}$ și $\Delta^r S_{T,P}$ sunt variațiile stoichiometrice ale mărimilor respective. Privită ca mărime de bilanț, variația stoichiometrică a energiei libere Gibbs într-o reacție chimică este:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i' \bar{G}_i' - \sum_i \nu_i \bar{G}_i \quad (10.15)$$

Criteriile Helmholtz și Gibbs pot fi transpuse în criterii de maxim, diferite în raport cu alte funcții de potențial, legate direct de potențialele Helmholtz și Gibbs:

$$\Phi = -\frac{G}{T}; \quad (d\Phi)_{T,P} \geq 0 \quad (10.16)$$

$$\Psi = -\frac{F}{T}; \quad (d\Psi)_{T,V} \geq 0$$

Aceste potențiale numite Planck (Φ) respectiv Massieu (Ψ) sunt foarte rar aplicate. Asemenea criteriile de evoluție și echilibru se pot defini și în raport cu alte funcții de stare care preiau caracteristicile unor potențiale termodinamice în anumite condiții. Astfel, energia internă și entalpia devin potențiale termodinamice, când parametrul intensiv temperatura, asociat acestor funcții este înlocuit cu parametrul termic extensiv entropia:

$$E = E(S, V, \lambda)$$

și:

$$H = H(S, P, \lambda)$$

Ecuatia (8.43) scrisă sub forma:

$$T dS \geq dQ$$

cu ajutorul relației (2.11) devine:

$$T dS \geq dE + P dV$$

sau:

$$dE \leq T dS - P dV \quad (10.17)$$

În condiții de entropie și volum constante se obține criteriul de evoluție spontană și echilibru:

$$(dE)_{S,V} \leq 0 \quad (10.18)$$

Similar pentru entalpie:

$$TdS \geq dQ$$

sau:

$$TdS \geq dH - VdP$$

adică:

$$dH \leq TdS + VdP \quad (10.19)$$

Deci, în condiții de entropie și presiune constante:

$$(dH)_{S,P} \leq 0 \quad (10.20)$$

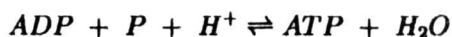
Acest ultim criteriu arată că la echilibrul unui proces fizico-chimic, la entropie și presiune constante nu se înregistrează nici un efect termic, iar reacțiile exoterme decurg spontan.

10.2 Potențialul termodinamic Gibbs în procese metabolice

Criteriile de echilibru și de evoluție prezentate în paragraful 10.1 pentru reacții chimice sunt riguroase și au valabilitate generală.

În biochimie în reacțiile în care participă protonul s-a convenit ca starea standard să fie definită ca având $pH = 7$, ceea ce face ca activitatea protonului să fie egală cu unitatea, condițiile corespund neutralității, condiții în care au loc marea majoritate a reacțiilor metabolice. Deasemenea în această convenție activitatea apei este considerată unitară, concentrația standard a apei este 55 *m* (concentrația actuală). În aceste condiții variația energiei libere standard se notează cu ΔG° iar în afara echilibrului cu $\Delta G'$ (vezi paragraful 12.1).

Pentru reacția:

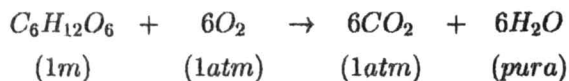


$$\Delta G^{\circ} = +30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Semnul pozitiv al acestei variații arată că în condiții fiziologice este favorizată reacția inversă de hidroliză a adenzintrifosfatului la adenzindifosfat și acid fosforic.

De asemenea prin intermediul entalpiei libere Gibbs se poate răspunde la întrebarea: de ce este nevoie ca reacțiile metabolismului să fie catalizate enzimatic? În primul rând pentru că enzimele accelerează viteza desfășurării reacțiilor chimice. Ca orice catalizator, enzimele acționează în sensul reducerii barierei de energie dintre reactanți (substrați) și produși, permițând atingerea rapidă a stării de echilibru termodinamic. În al doilea rând enzimele sunt catalizatori specifici pentru anumite reacții și au activitate controlabilă. De exemplu, activitatea unor enzime cheie poate fi modulată în funcție de concentrațiile unor metaboliți, de regulă substrati sau produși finali. Această calitate permite reglarea activității metabolice a celulei. În al treilea rând, pentru că enzimele permit cuplarea unor reacții sau procese termodinamic nefavorabile cu reacții termodinamic favorabile. Cuplajul este mediat de către un intermediar comun sau o enzimă comună celor două procese.

Elementele de bază care definesc strategia metabolismului pot fi intuite considerând exemplul degradării (catalizării) glucozei de către celulă. Reacția chimică de oxidare a glucozei, dacă toți componenții sunt în stare standard este:

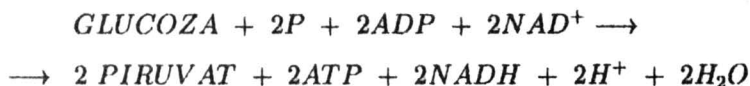


pentru care:

$$\Delta G^{0'} = -8,5 \text{ kcal/mol}$$

În celulă însă degradarea completă a glucozei la CO_2 și H_2O se desfășoară pe parcursul mai multor etape.

Numai glicoliza, adică calea metabolică de conversie a glucozei (care are 6 atomi de carbon) în două molecule de piruvat (are 3 atomi de carbon) constă în nouă etape, fiecare fiind catalizată de către o enzimă specifică. Global, glicoliza poate fi reprezentată prin reacția:



unde:

- *P*-acid fosforic
- *ADP*-adenozindifosfat
- *NAD*⁺-nicotinamidadenindinucleotid
- *ATP*-adenozintrifosfat
- *NADH*-nicotinamidadenindinucleotidhidrogenaza

Pentru procesul acesta global în condiții fiziologice:

$$\Delta G' = -18,3 \text{ kcal/mol}$$

Valoarea lui $\Delta G'$ pentru reacția de glicoliză în vivo este diferită în funcție de enzima care intervine și de țesutul în care are loc reacția. În tabelul 10.1 sunt prezentate câteva exemple.

Tabelul 10.1 Variația energiei libere Gibbs în vivo pentru unele reacții de glicoliză

Enzima catalizatoare	$\Delta G' (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	Creier șobolan	Inimă șobolan	Eritrocite
Hexokinază	-6,97	-6,56	-9,43
Fosfofructokinază	-5,37	-6,25	-6,00
Gliceraldehid-3-fosfat dehidrogenază	-1,66	-2,71	-1,15
Enolază	-0,01	-0,58	-0,47
Aldolază	-2,20	-1,43	-1,17

10.3 Variația potențialelor termodinamice cu variabilele de stare

Variațiile potențialelor termodinamice cu variabilele de stare asociate sunt consecințe directe ale ecuațiilor stabilite. Astfel, plecând de la ecuația (8.43) prin introducerea în ea a ecuațiilor (2.11) și (9.12) se obține:

$$TdS = dQ + dQ' = dE + PdV + Ad\lambda$$

sau:

$$dE = TdS - PdV - Ad\lambda \quad (10.21)$$

Comparând această relație cu variația potențialului termodinamic $E = E(S, V, \lambda)$:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,\lambda} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,\lambda} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{S,V} d\lambda \quad (10.22)$$

se obțin egalitățile:

$$\begin{aligned} (a) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,\lambda} &= T \\ (b) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,\lambda} &= -P \\ (c) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{S,V} &= -A_{S,V} \end{aligned} \quad (10.23)$$

În mod analog din ecuația (8.43) cu ecuațiile (2.24) și (9.12) se obține relația:

$$dH = TdS + VdP - Ad\lambda \quad (10.24)$$

Variația elementară a potențialului termodinamic $H = H(S, P, \lambda)$ este:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,\lambda} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,\lambda} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{S,P} d\lambda \quad (10.25)$$

Din ecuațiile (10.24) și (10.25) rezultă:

$$\begin{aligned} (a) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,\lambda} &= T \\ (b) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,\lambda} &= V \\ (c) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{S,P} &= -A_{S,P} \end{aligned} \quad (10.26)$$

Pentru a obține variația potențialului Helmholtz cu parametrii asociați se pleacă de la relația de definiție (10.1) care prin derivare dă:

$$dF = dE - TdS - SdT \quad (10.27)$$

Această relație cu ajutorul ecuațiilor (8.43),(2.11) și (9.12) devine:

$$dF = dE - \bar{d}Q - \bar{d}Q' - SdT = dE - dE - PdV - Ad\lambda - SdT$$

sau:

$$dF = -SdT - PdV - Ad\lambda \quad (10.28)$$

Din compararea ecuațiilor (10.28) și (10.6) rezultă:

$$\begin{aligned} (a) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\lambda} &= -S \\ (b) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\lambda} &= -P \\ (c) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} &= -A_{T,V} \end{aligned} \quad (10.29)$$

Urmând un raționament asemănător pentru potențialul Gibbs, utilizând relațiile (10.8), (8.43),(2.24) și (9.12) se obține:

$$dG = -SdT + VdP - Ad\lambda \quad (10.30)$$

Comparând ecuația aceasta (10.30) cu (10.13) se obțin egalitățile:

$$\begin{aligned} (a) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda} &= -S \\ (b) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda} &= V \\ (c) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} &= -A_{T,P} \end{aligned} \quad (10.31)$$

Din grupurile de egalități (10.23),(10.26),(10.29) și (10.31) rezultă câteva regularități:

- a) derivatele parțiale ale unui potențial termodinamic în raport cu variabila termică extensivă, entropia, definesc variabila termică intensivă, temperatura.
- b) derivatele parțiale ale unui potențial termodinamic în raport cu variabila intensivă temperatura definesc entropia cu semn schimbat.
- c) variația unor potențiale termodinamice în raport cu variabila extensivă, volumul, conduce la parametrul intensiv, presiunea, cu semn schimbat.
- d) derivatele parțiale ale potențialelor termodinamice în raport cu variabila de compoziție definesc afinitatea chimică cu semn schimbat.

e) între perechea variabilelor mecanice P și V există o relație de reciprocitate.

Din grupurile de egalități (10.23), (10.26), (10.29) și (10.31) rezultă alte ecuații termodinamice importante.

Astfel utilizând egalitatea:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \quad (10.32)$$

din egalitățile (10.23 (a)) și (10.23 (b)) prin derivare în raport cu V și respectiv S :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,\lambda}$$

și:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,\lambda}$$

se obține egalitatea:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,\lambda} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,\lambda}$$

Analog din ecuațiile (10.23(a)) și (10.23(c)):

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial \lambda} = \left(\frac{\partial T}{\partial \lambda} \right)_{S,V}$$

și:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda \partial S} = - \left(\frac{\partial A}{\partial S} \right)_{V,\lambda}$$

se obține:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \lambda} \right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial A}{\partial S} \right)_{V,\lambda}$$

Iar din ecuațiile (10.23(b)) și (10.23(c)):

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial \lambda} = - \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right)_{S,V}$$

și:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda \partial V} = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{S,\lambda}$$

rezultă egalitatea:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{S,\lambda}$$

Astfel se poate concluziona că din grupul de ecuații (10.23) se obțin următoarele egalități:

$$\begin{aligned}
 (a) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\lambda} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\lambda} \\
 (b) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \lambda}\right)_{S,V} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_{V,\lambda} \\
 (c) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{S,\lambda}
 \end{aligned} \tag{10.33}$$

Din grupul de ecuații (10.26) cu un raționament analog rezultă:

$$\begin{aligned}
 (a) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\lambda} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\lambda} \\
 (b) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \lambda}\right)_{S,P} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_{P,\lambda} \\
 (c) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{S,P} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{S,\lambda}
 \end{aligned} \tag{10.34}$$

Din ecuațiile (10.29) se obțin relațiile:

$$\begin{aligned}
 (a) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda} \\
 (b) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\lambda} \\
 (c) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\lambda}
 \end{aligned} \tag{10.35}$$

Și în sfârșit, din grupul de ecuații (10.31) rezultă:

$$\begin{aligned}
 (a) \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \\
 (b) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \\
 (c) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\lambda}
 \end{aligned} \tag{10.36}$$

Din definițiile atribuite potențialelor termodinamice Helmholtz (F) și Gibbs (G) se pot obține variațiile stoechiometrice ale acestor potențiale, prin derivare în raport cu gradul de avansare al reacției. Astfel:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}(E - TS)_{T,V} = \Delta E_{T,V} - T\Delta S_{T,V} = \Delta F_{T,V} = -A_{T,V} \tag{10.37}$$

și:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}(H - TS)_{T,P} = \Delta H_{T,P} - T\Delta S_{T,P} = \Delta G_{T,P} = -A_{T,P} \tag{10.38}$$

10.4 Ecuațiile statistice ale energiilor libere

Ecuațiile statistice ale energiilor Helmholtz și Gibbs rezultă din ecuațiile de definiție (10.1) și (10.8) prin înlocuirea mărimilor cuprinse în aceste ecuații cu expresiile statistice.

Astfel, din ecuațiile (10.1), (3.74) și (8.101) în cazul indiscernabilității particulelor rezultă:

$$F = E - TS = RT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V - RT \ln \frac{z}{N} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V - RT$$

sau:

$$F = -RT \left(\ln \frac{z}{N} + 1 \right) \quad (10.39)$$

Analog pentru cazul discernabilității particulelor, din ecuațiile (10.1), (3.74) și (8.102) rezultă:

$$F = -RT \ln z \quad (10.40)$$

Pentru energia liberă Gibbs, din ecuația (10.8) rezultă:

$$G = H - TS = E + PV - TS = F + PV = F + RT \quad (10.41)$$

Rezultă:

$$G_{indis} = -RT \ln \frac{z}{N} \quad (10.42)$$

și:

$$G_{dis} = RT(1 - \ln z) \quad (10.43)$$

10.5 Ecuațiile Gibbs-Helmholtz

Ecuațiile cunoscute sub numele de ecuații Gibbs-Helmholtz stabilesc legătura între potențialul termodinamic Helmholtz și energia internă pe de o parte și pe de altă parte între potențialul Gibbs și entalpie.

Ecuațiile (10.1) și (10.8) se pot scrie sub forma:

$$\frac{F}{T} = \frac{E}{T} - S \quad (10.44)$$

și:

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S \quad (10.45)$$

Prin derivarea acestor relații în raport cu temperatura rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{V,\lambda} = -\frac{E}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,\lambda} - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\lambda} \quad (10.46)$$

și:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P,\lambda} = -\frac{H}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\lambda} - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,\lambda} \quad (10.47)$$

Ținând seama de relațiile (8.63) și (8.70) se obțin:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{V,\lambda} = -\frac{E}{T^2} \quad (10.48)$$

și:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P,\lambda} = -\frac{H}{T^2} \quad (10.49)$$

Ecuațiile Gibbs-Helmholtz pot fi redată și prin variațiile stoichiometrice ale potențialelor termodinamice, G și F sau prin intermediul afinității chimice.

Astfel din ecuația (10.48) rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F}{T} \right)_{T,V} = -\frac{\Delta E_{T,V}}{T^2} \quad (10.50)$$

și deci:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A_{T,V}}{T} \right) = \frac{\Delta E_{T,V}}{T^2} \quad (10.51)$$

Analog, din ecuația (10.49):

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_{T,P} = -\frac{\Delta H_{T,P}}{T^2} \quad (10.52)$$

sau:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A_{T,P}}{T} \right) = \frac{\Delta H_{T,P}}{T^2} \quad (10.53)$$

Capitolul 11

Potențialul chimic

În opoziție cu sistemele închise care nu schimbă materie cu mediul, în sistemele deschise au loc schimbări de compoziție datorită schimbului de substanță cu mediul exterior.

Astfel, relațiile stabilite pentru potențialele termodinamice trebuie completate cu termeni care conțin variația numărului de moli din fiecare component.

Astfel energia internă în sisteme deschise este o funcție de variabilele:

$$E = E(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

Astfel ecuația (10.17) scrisă pentru sistem deschis la echilibru este:

$$\begin{aligned} dE = & TdS - PdV + \left(\frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{S, V, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \\ & + \left(\frac{\partial E}{\partial n_2} \right)_{S, V, n_1, n_3, \dots, n_i} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_1, \dots, n_{i-1}} dn_i \end{aligned} \quad (11.1)$$

Derivatele parțiale:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j; i \neq j}$$

au fost denumite de Gibbs potențiale chimice ale componentilor 1, 2, ..., i și le-a notat $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i$.

Astfel ecuația (11.1) devine:

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (11.2)$$

Analog pentru celelalte potențiale termodinamice H , F și G se obțin relațiile:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (11.3)$$

cu:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j; i \neq j}$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (11.4)$$

în care:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j; i \neq j}$$

și:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (11.5)$$

cu:

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

Dacă se ține seama de relațiile dintre F și E respectiv G și H și de expresiile diferențialelor dE și dH se găsește fără dificultate egalitatea:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j; i \neq j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j; i \neq j} = \\ & = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j; i \neq j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j; i \neq j} = \mu_i \end{aligned} \quad (11.6)$$

Forma cea mai comună a potențialului chimic este:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j; i \neq j} = \bar{G}_i \quad (11.7)$$

Se pune în evidență caracteristica de mărime molară parțială a potențialului chimic.

O aplicație imediată a potențialului chimic este exprimarea condiției de echilibru și evoluție, într-o formulare mai generală față de cele prezentate până acum.

Afinitatea chimică se poate exprima conform ecuațiilor (10.23 (c)), (10.26(c)), (10.29(c)) și (10.31(c)) astfel:

$$-A = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T,P}$$

Forma cea mai des folosită:

$$-A_{T,P} = \Delta G_{T,P} = \sum_i \nu'_i \bar{G}'_i - \sum_i \nu_i \bar{G}_i$$

se poate scrie astfel:

$$-A_{T,P} = \sum_i \nu'_i \mu'_i - \sum_i \nu_i \mu_i \quad (11.8)$$

Astfel se obține următorul criteriu de echilibru și evoluție:

$$(\Delta\mu)_{T,P} \leq 0 \quad (11.9)$$

sau la modul general:

$$(\Delta\mu)_{x,y} \leq 0$$

Toate considerațiile valabile pentru mărimile molare parțiale sunt valabile și pentru potențialul chimic. Astfel, considerând potențialul chimic cel mai uzual $\bar{G}_i = \mu_i$, ecuația lui Gibbs se scrie:

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i = \sum_i n_i \mu_i \quad (11.10)$$

sau:

$$G = \sum_i x_i \bar{G}_i = \sum_i x_i \mu_i$$

Ecuația lui Gibbs-Duhem se întâlnește sub formele:

$$\sum_i n_i d\bar{G}_i = \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (11.11)$$

sau:

$$\sum_i x_i d\bar{G}_i = \sum_i x_i d\mu_i = 0$$

Din definiția:

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

rezultă variația potențialului chimic cu parametrii asociați T și P :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_j} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P,n_j} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} = -\bar{S}_i \quad (11.12)$$

și:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T,n_j} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} = \bar{V}_i \quad (11.13)$$

Definiția atribuită potențialului chimic se poate extinde și în cazul sistemelor formate din mai multe faze, cu condiția să se specifice pe lângă componentul la care se referă potențialul chimic și faza, transcrisă ca exponent:

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,P,n_j^\alpha; j \neq i} \quad (11.14)$$

Datorită particularităților sale și a multiplelor legături cu diferite mărimi termodinamice fundamentale, potențialul chimic este principala mărime termodinamică utilizată la caracterizarea diferitelor tipuri de sisteme și procese fizico-chimice.

Pentru sisteme ideale, cu proprietăți simple (gaze ideale, soluții foarte diluate) potențialul chimic pentru un component i din amestec are expresia:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i \quad (11.15)$$

în care μ_i° se numește *potențial chimic standard* al componentului i , dependent de parametrii de stare T și P . Standardul se referă la concentrație, valorile lui T și P se dau de la caz la caz, nu sunt valorile lor standard. Singura restricție este de a exprima compoziția sistemului în fracții molare.

Termenul $RT \ln x_i$ din expresia potențialului chimic se numește *termen de amestecare*.

Conform ecuației (11.15) un sistem este ideal dacă potențialul chimic al unui component variază liniar cu logaritmul fracției sale molare cu panta RT (vezi figura 11.1)

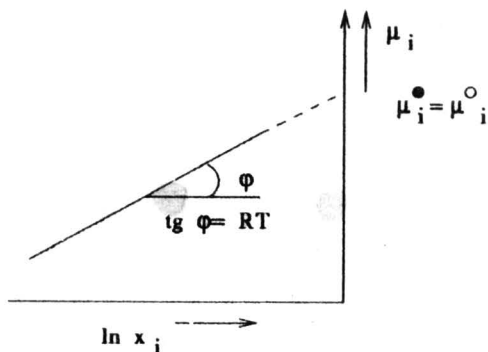


Figura 11.1 Potențialul chimic al unui gaz ideal i în funcție de $\ln x_i$ într-un amestec de gaze ideale

$\mu_i^{\circ}(T, P)$ este valoarea lui μ_i extrapolată către $x_i = 1$ la parametrii de stare constanți. În sistemele ideale, potențialul standard se identifică cu potențialul chimic al componentului pur, deci devine egal cu potențialul sau termodinamic molar:

$$\mu_i^{\circ}(T, P) = \mu_i^{\circ}(T, P) = G_i(T, P) \quad (11.16)$$

Un amestec cu comportare ideală pentru toate valorile lui x_i și în raport cu toți componenții sistemului se numește amestec perfect.

Potențialul chimic standard se definește în raport cu mărimile molare ale componentului pur. De exemplu, pentru un component i :

$$\mu_i^{\circ} = H_i - TS_i = G_i \quad (11.17)$$

Ecuția (11.15) se poate transcrie sub forma:

$$\mu_i^{id} = \bar{H}_i^{id} - T\bar{S}_i^{id} \quad (11.18)$$

Se știe că pentru un amestec ideal format din $i + i'$ componenți:

$$H^{id} = \sum_i n_i H_i + \sum_{i'} n_{i'} H_{i'}$$

și:

$$S^{id} = \sum_i n_i S_i + \sum_{i'} n_{i'} S_{i'} - R(\sum_i n_i \ln x_i + \sum_{i'} n_{i'} \ln x_{i'})$$

Ecuția (11.18) se obține astfel:

$$\mu_i^{ideal} = \left(\frac{\partial H^{id}}{\partial n_i} \right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S^{id}}{\partial n_i} \right)_{T,P} = H_i - TS_i + RT \ln x_i \quad (11.19)$$

Comparând ecuația (11.15) cu ecuația (11.19) rezultă că:

$$\mu_i^{\circ}(T, P) = H_i - TS_i = G_i$$

adică se confirmă expresia (11.17) a potențialului standard pentru gazul ideal.

Termenul standard se poate explicita, pentru un gaz ideal prin înlocuirea entalpiei și entropiei corespunzătoare unui gaz ideal cu semnificațiile stabilite în capitolele anterioare:

$$H_i = H_{oi} + C_{P_i} T \quad (11.20)$$

(această ecuație rezultă prin integrarea relației $(\partial H_i / \partial T)_P = C_{P_i}$, când capacitatea calorică a componentului ideal i , nu variază cu temperatura în intervalul considerat).

Și conform ecuației (8.84):

$$S_i = S_{oi} + R \ln R + C_{P_i} \ln T - R \ln P \quad (11.21)$$

Introducând ecuațiile (11.20) și (11.21) în (11.17) se obține:

$$\mu_i^o = H_{oi} + C_{P_i} T - T S_{oi} - RT \ln P - T C_{P_i} \ln T + RT \ln P$$

Notând cu $\mu_i^*(T)$ toate mărimile dependente de temperatură, inclusiv constantele, rezultă:

$$\mu_i^o = \mu_i^*(T) + RT \ln P \quad (11.22)$$

Astfel că ecuația (11.15) a potențialului chimic al unui gaz ideal i dintr-un amestec perfect este:

$$\mu_i^{id}(T, P) = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i + RT \ln P \quad (11.23)$$

11.1 Variația potențialului chimic cu parametrii asociați

Dacă ecuația (11.15) se scrie sub forma:

$$\frac{\mu_i^{id}}{T} = \frac{\mu_i^*(T, P)}{T} + R \ln x_i \quad (11.24)$$

și se derivează în raport cu T , potrivit ecuației (10.49) se obține:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{id}}{T} \right)_{P, n_j} = - \frac{\bar{H}_i^{id}}{T^2} = - \frac{\bar{H}_i^o}{T^2} = - \frac{H_i}{T^2} \quad (11.25)$$

deoarece în cazul sistemelor ideale $\bar{H}_i^{id} = \bar{H}_i^o = H_i$.

Dacă ecuația (11.15) se derivează direct în raport cu T se obține:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{id}}{\partial T} \right)_{P, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i^o}{\partial T} \right)_P + R \ln x_i = -\bar{S}_i^{id} \quad (11.26)$$

cu:

$$\bar{S}_i^{id} = - \left(\frac{\partial \mu_i^{\circ}}{\partial T} \right)_P - R \ln x_i = \bar{S}_i^{\circ} - R \ln x_i$$

Prin derivarea ecuației (11.15) în raport cu P se obține:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{id}}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i^{\circ}}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i^{id} = \bar{V}_i^{\circ} = V_i \quad (11.27)$$

Variațiile stoichiometrice ale funcțiilor termodinamice pentru un sistem ideal se obțin derivând ecuațiile obținute în raport cu λ .

Astfel din ecuația (11.25) se obține:

$$\Delta H^{id} = -T^2 \left[\sum \nu_i' \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{\circ'}}{T} \right)_P - \sum \nu_i \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{\circ}}{T} \right)_P \right] \quad (11.28)$$

Din ecuația (11.26) se obține variația stoichiometrică a entropiei:

$$\Delta S^{id} = - \left[\sum \nu_i' \left(\frac{\partial \mu_i^{\circ'}}{\partial T} \right)_P - \sum \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^{\circ}}{\partial T} \right)_P \right] - R \left[\sum \nu_i' \ln x_i' - \sum \nu_i \ln x_i \right] \quad (11.29)$$

Ecuația (11.27) duce la expresia variației stoichiometrice a volumului.

$$\Delta V^{id} = \sum \nu_i' \left(\frac{\partial \mu_i^{\circ'}}{\partial P} \right)_T - \sum \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^{\circ}}{\partial P} \right)_T \quad (11.30)$$

Pentru ΔG^{id} se obține ușor expresia:

$$\Delta G^{id} = \sum \nu_i' \mu_i^{\circ'} - \sum \nu_i \mu_i^{\circ} + RT \left[\sum \nu_i' \ln x_i' - \sum \nu_i \ln x_i \right]$$

sau:

$$\Delta G^{id} = \Delta G^{\circ}(T, P) + RT \left[\sum \nu_i' \ln x_i' - \sum \nu_i \ln x_i \right] \quad (11.31)$$

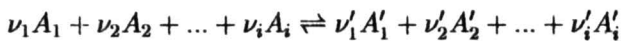
Capitolul 12

Echilibrul chimic în gaze ideale

12.1 Legea acțiunii maselor. Izoterma de reacție

Caracterizarea echilibrului chimic presupune calculul afinității chimice în relație directă cu constanta de echilibru, care este specifică unei reacții în condiții date.

Schema unei reacții chimice care evoluează spre o stare de echilibru, într-un sistem de gaze ideale, la valori stabilite ale parametrilor de stare este:



Dacă sistemul este lăsat să evolueze liber de la starea inițială după un timp de evoluție se atinge un regim staționar, caracterizat printr-o anumită compoziție a sistemului, în condiții date ale parametrilor de stare. Echilibrul stabilit este un echilibru dinamic, cu caracter reversibil, reacțiile antagoniste având loc simultan cu viteze egale.

Reacției date i se aplică condiția de echilibru (11.9):

$$\Delta\mu = (\sum \nu'_i \mu'_i - \sum \nu_i \mu_i)_{T,P} = 0$$

Cu ajutorul ecuației (11.15), condiția de echilibru devine:

$$\sum \nu'_i \mu_i^* - \sum \nu_i \mu_i^* + RT \left[\sum \nu'_i \ln x'_i - \sum \nu_i \ln x_i \right] = 0 \quad (12.1)$$

Pentru gaze ideale potrivit relației (11.16):

$$\sum \nu'_i \mu_i^* - \sum \nu_i \mu_i^* = \Delta\mu_i^* = \Delta G^o$$

astfel că relația (12.1) devine:

$$\Delta G^o(T, P) + RT \ln \frac{\prod_i x_i^{\nu_i'}}{\prod_i x_i^{\nu_i}} = 0 \quad (12.2)$$

Ecuția (12.2) scrisă sub forma:

$$\frac{\prod_i x_i^{\nu_i'}}{\prod_i x_i^{\nu_i}} = \exp \left[-\frac{\Delta G^o(T, P)}{RT} \right] = K_x(T, P) \quad (12.3)$$

reprezintă expresia legii acțiunii maselor formulată cantitativ de Guldberg și Waage.

Această lege arată că raportul dintre produsul concentrațiilor corpurilor rezultate din reacție, ridicate la puterile coeficienților stoechiometrici corespunzători și produsul concentrațiilor reactanților, la puterea coeficienților lor stoechiometrici definește *constantă de echilibru*, dependentă de parametrii de stare T și P asociați reacției.

Constanta de echilibru a fost denumită și *constantă de afinitate*, valoarea ei reflectând o afinitate mai mică sau mai mare între reactanți. Denumirea de constantă de afinitate este justificată de legătura directă dintre afinitatea chimică standard, ΔG^o și constanta de echilibru.

Ecuția (12.3) se mai poate scrie sub forma:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_x \quad (12.4)$$

În afara echilibrului, la un moment t , al reacției variația stoechiometrică a energiei libere este conform ecuației (11.31):

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \left[\sum (\nu_i' \ln x_i')_t - \sum (\nu_i \ln x_i)_t \right]$$

sau:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{\prod_i (x_i^{\nu_i'})_t}{\prod_i (x_i^{\nu_i})_t} \quad (12.5)$$

Formal, raportul concentrațiilor cărui i se aplică logaritmul, este identic cu expresia unei constante de echilibru (în realitate este un raport de concentrații luate în mod arbitrar).

Cu această considerație ecuația (12.5) devine:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K'_x \quad (12.6)$$

Introducând ecuația (12.4) în (12.5) se obține *izoterma de reacție van't Hoff*:

$$\Delta G = -RT \ln K_x + RT \ln K'_x = RT \ln \frac{K'_x}{K_x} \quad (12.7)$$

Trecând de la starea corespunzătoare momentului, t , (starea premergătoare echilibrului) la starea de echilibru când $(\Delta G)_{T,P} = 0$ și $K_x = K'_x$ se regăsește ecuația (12.4).

Izoterma de reacție constituie un criteriu de a arăta dacă este posibilă o reacție și care este sensul ei de desfășurare, astfel:

- pentru $K'_x < K_x$, $\Delta G < 0$ procesul este posibil termodinamic;
- pentru $K'_x > K_x$, $\Delta G > 0$ procesul nu poate decurge;

Forma explicită a constantei de echilibru în raport cu parametrii de stare T și P se obține prelucrând ecuația de echilibru (11.9), ținând seama de expresia potențialului chimic standard (ecuația 11.17):

$$\begin{aligned} (\Delta\mu)_{T,P} &= \sum \nu'_i H'_i - \sum \nu_i H_i - T(\sum \nu'_i S'_i - \sum \nu_i S_i) + \\ &+ RT \ln \frac{\prod_i x_i^{\nu'_i}}{\prod_i x_i^{\nu_i}} = 0 \end{aligned} \quad (12.8)$$

sau ținând seama de semnificația fiecărui termen:

$$\Delta H - T\Delta S + RT \ln K_x = 0 \quad (12.9)$$

Deci expresia constantei de echilibru este:

$$\ln K_x = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (12.10)$$

Dacă pentru expresia lui ΔS se folosește relația (8.84) în care toți termenii invariabili se includ într-o constantă $\ln a$, se obține:

$$\ln K_x = \ln a - \frac{\Delta H}{RT^2} + \frac{\Delta C_P}{R} \ln T - \Delta\nu \ln P \quad (12.11)$$

Constatarele de echilibru se pot formula în raport cu modul de exprimare al concentrațiilor participanților la reacție astfel: în raport cu fracțiile molare, K_x , (modalitate independentă de starea de agregare a reactanților și produșilor de reacție), în raport cu presiunile parțiale, K_P , (pentru reacțiile desfășurate în fază gazoasă) și în raport cu concentrația volumetrică, K_c , (pentru reacțiile care au loc în soluții).

Ținând seama de legătura dintre fracția molară, presiunea parțială, concentrația volumetrică:

$$P_i = x_i P = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT \quad (12.12)$$

între constantele de echilibru se pot stabili relațiile:

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta\nu} \quad (12.13)$$

$$K_x = K_c \left(\frac{RT}{P} \right)^{\Delta\nu} \quad (12.14)$$

sau în general:

$$K_x = K_P P^{-\Delta\nu} = K_c \left(\frac{RT}{P} \right)^{\Delta\nu} \quad (12.15)$$

Este evident că pentru cazul $\Delta\nu = 0$, valoarea constantei de echilibru este aceeași indiferent de modul de exprimare al concentrației.

12.2 Deplasarea echilibrului cu parametrii de stare

Deplasarea echilibrului chimic cu parametrii de stare este o consecință directă a principiului lui Le Chatelier potrivit căruia dacă asupra unui sistem în echilibru se exercită o forță externă, echilibrul se deplasează în sensul diminuării acțiunii externe.

Confirmarea acestui principiu pentru echilibru chimic se obține din variația constantei de echilibru cu parametrii de stare: T și P .

Astfel dacă ecuația (12.11) se derivatează în raport cu temperatura se obține:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right]_P + \frac{\Delta C_P}{RT} + \frac{\ln T}{R} \left[\frac{\partial (\Delta C_P)}{\partial T} \right]_P$$

Cum :

$$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P + \frac{\Delta C_P}{RT} = 0$$

iar contribuția ultimului termen se poate neglija în raport cu valoarea primului termen, se obține:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (12.16)$$

Această ecuație reprezintă *izobara* lui *van't Hoff*, și se poate obține prin derivarea ecuației (12.4) în raport cu temperatura în acord cu ecuația Gibbs-Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Ecuația (12.16) se utilizează în general sub forma sa integrală pentru calcularea constantei de echilibru la o temperatură dacă se cunoaște valoarea sa la altă temperatură:

$$(\ln K_x)_{T_2} - (\ln K_x)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (12.17)$$

Dacă ΔH° este independentă de temperatură pe intervalul de temperatură $T_1 - T_2$ se obține:

$$(\ln K_x)_{T_2} - (\ln K_x)_{T_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (12.18)$$

Dacă ΔH° este dependent de temperatură atunci integrala se rezolvă fie analitic fie grafic, dacă se cunoaște dependența analitică a lui ΔH° de temperatură.

Efectul temperaturii asupra constantei de echilibru este o consecință a principiului Le Chatelier: dacă $\Delta H > 0$ constanta de echilibru crește cu temperatura și dimpotrivă dacă $\Delta H < 0$ constanta de echilibru scade cu temperatura. Astfel, creșterea de temperatură favorizează deplasarea echilibrului în sensul reacției endoterme care tinde să diminueze creșterea temperaturii prin consum de căldură, iar scăderea sa în sensul reacției exoterme, realizându-se o compensare a influențelor externe.

Ținând seama de relația (12.15) se pot stabili ecuațiile:

$$\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (12.19)$$

și:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (12.20)$$

Variația constantei de echilibru cu presiunea se obține prin derivarea ecuației (12.11) în raport cu presiunea:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta\nu}{P} = -\Delta\nu \frac{V}{RT} = -\frac{\Delta V^\circ}{RT} \quad (12.21)$$

Această relație se poate obține direct prin derivarea ecuației (12.4) în raport cu presiunea:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = -\frac{\Delta V}{RT} = \frac{\Delta V^\circ}{RT}$$

În sistemele ideale $\Delta V = \Delta V^\circ$.

Ecuația (12.21) este cunoscută sub numele de *izoterma Planck-van Laar*. Și în cazul efectului presiunii asupra echilibrului unei reacții este vorba de o consecință a principiului Le Chatelier astfel: dacă $\Delta V < 0$, creșterea presiunii determină creșterea constantei de echilibru, iar dacă $\Delta V > 0$ constanta de echilibru scade cu creșterea presiunii.

Constantele K_P și K_c nu sunt afectate de presiune în sistemele ideale, așa cum se poate constata prelucrând ecuația (12.15).

În concluzie variația totală a constantei de echilibru cu parametrii de stare este:

$$d \ln K_x = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T dP$$

sau:

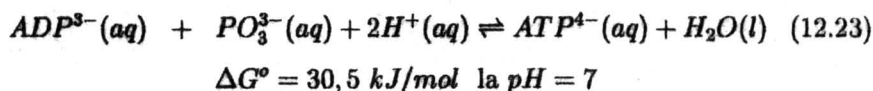
$$d \ln K_x = \frac{\Delta H}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dP \quad (12.22)$$

12.3 Reacții de echilibru în sisteme vii

În cazul reacțiilor care au loc în soluții foarte diluate, pentru care expresia potențialului chimic este similar cu cel al gazelor ideale, echilibrul se poate trata prin analogie cu teoria prezentată în paragrafele (12.1) și (12.2). Tratarea echilibrului chimic pe calea termodinamicii fenomenologice, conferă mărimilor asociate reacțiilor chimice la echilibru, o semnificație fizică exactă și asigură criterii simple și unitare pentru caracterizarea unui proces chimic sau chiar a unui număr restrâns de reacții chimice simultane. Dacă se lucrează însă cu sisteme complexe, cu număr mare de specii chimice (de zeci sau chiar peste o sută de corpuri) și în care pot avea

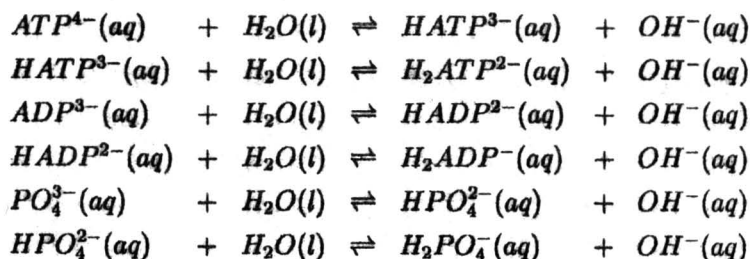
loc simultan multe reacții chimice independente, metodele de studiu tradiționale, legate strict de chimismul proceselor sunt insuficiente. Pentru astfel de cazuri au fost dezvoltate metode de calcul numeric, realizabile cu calculatoare performante, în care se apelează la un număr restrâns de idei fizice, fundamentate însă tot pe criterii termodinamice.

Astfel de situații se întâlnesc în sistemele vii. Singura cale pentru sistemele vii să învingă universul care este condus spre dezordine maximă, este de a găsi o sursă constantă de energie liberă. Aceste sisteme supraviețuiesc prin extragerea energiei libere de la Soare sau de la reacțiile exoterme ($\Delta G < 0$) în care ele oxidează carbohidrații, lipidele sau proteinele. Ele folosesc această energie liberă pentru a sintetiza adenozintrifosfatul (ATP) din adenozindifosfat (ADP).



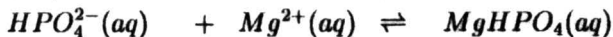
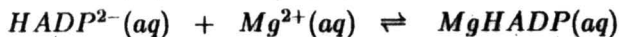
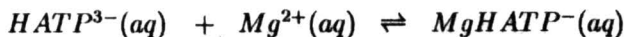
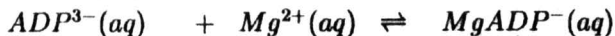
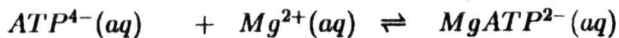
Sistemele vii folosesc descompunerea ATP la ADP pentru a favoriza procesele endoterme ($\Delta G > 0$) care sunt cerute pentru a menține organismele în viață. ATP-ul este consumat, de exemplu atunci când celulele produc lucru mecanic, când transportă ioni sau molecule prin membrane sau când sintetizează molecule complexe de care depinde viața.

În practică ΔG° pentru reacția (12.23) nu se calculează clasic cu ajutorul constantei de echilibru deoarece s-a constatat că reacția de sinteză a ATP din ADP implică 12 echilibre (reacții) simultane:



În același timp ionii ATP^{4-} , ADP^{3-} , $HATP^{3-}$, $HADP^{2-}$ și HPO_4^{2-} formează

o serie de complecși cu ionul Mg^{2+} foarte des întâlnit în sistemele vii:



Aceste reacții implică în total 17 specii care prezintă importanță în domeniul de pH cuprins între 3 și 10.

Se obțin diferențe substanțiale între valoarea lui ΔG° calculată pentru reacția de sinteză a ATP din ADP privită ca o reacție globală (12.23) și calculată ținând seama de șirul de reacții simultane și de numărul de participanți [M.L.MAVROVOUNIOTIS, *Biotechnology and Bioengineering* 36, 1070-82 (1990)].

Cercetările în acest domeniu constituie baza dezvoltării unor modele de calcul specifice reacțiilor care au loc în sisteme vii.

Capitolul 13

Principiul III al termodinamicii

13.1 Teorema calorică Nerst

Primele două principii ale termodinamicii arată că funcțiile de stare (energia internă, entalpia, energia liberă Gibbs, energia liberă Helmholtz, entropia, etc.) nu se pot determina în valoare absolută. Principiile I și II nu permit nici determinarea afinității chimice din date termochimice și deci nici caracterizarea unui echilibru chimic fără a recurge la studiul său experimental.

Principiul III s-a impus în termodinamică odată cu soluționarea constantelor de integrare pe cale termochimică și prin obținerea afinității chimice și a constantelor de echilibru din asemenea date.

Principiul III a fost stabilit în 1906 de Nerst cu o formulare sugerată de un studiu experimental întreprins de Richards potrivit căruia în anumite condiții, variația energiei libere Gibbs se poate identifica cu efectul termic asociat reacției generatoare de curent, desfășurată în condiții izoterme.

$$\Delta G = -n\epsilon\mathcal{F} \quad (13.1)$$

unde:

- ϵ - tensiunea electromotoare a elementului galvanic
- \mathcal{F} - 1 Faraday (96500 C)
- n - numărul de electroni implicați în proces

Ecuatia $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ se poate formula cu ajutorul ecuației (13.1) și (10.31(a)) sub forma:

$$\epsilon = -\frac{\Delta H}{n\mathcal{F}} + T \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_P \quad (13.2)$$

Urmează că:

$$\Delta H = -n\epsilon\mathcal{F} \quad (13.3)$$

în una din condițiile: la o temperatură vecină cu 0 K (experiența arată că $(\partial\epsilon/\partial T)_P$ se anulează cu mult înainte de 0 K) sau pentru coeficientul termic al tensiunii electromotoare extrem de mic.

Alături de alte dovezi experimentale în medii condensate aceste rezultate au generat *teorema calorică Nernst* potrivit căreia: *valoarea coeficientului termic al variației stoichiometrice de energie liberă tinde asimptotic spre zero la scăderea temperaturii spre zero absolut, identificându-se cu coeficientul termic al variației stoichiometrice de entalpie.*

Matematic acest postulat se formulează astfel:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P \quad (13.4)$$

Dacă temperatura tinde spre zero absolut, la sistemele în echilibru, în procese cvasistatice izobare, variația energiei libere încetează să mai depindă de temperatură.

Reprezentarea grafică a teoremei calorice Nernst se poate exemplifica în cazul transformării staniului cenușiu în staniu alb (figura 13.1).

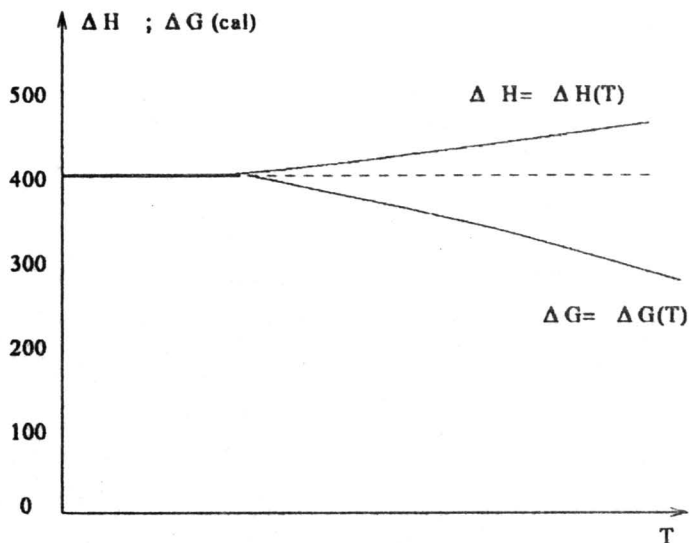


Figura 13.1 Variația entalpiei și energiei libere Gibbs cu temperatura, în transformarea staniului cenușiu în staniu alb

Se observă că în această reprezentare, coincidența valorilor nu se limitează la un singur punct, 0 K . Contactul există pe un domeniu relativ extins de temperaturi, variabil de la caz la caz. Tangenta la curbe în domeniul de coincidență este paralelă cu axa absciselor. Teorema calorică a lui Nernst se poate transpune în limbaj geometric astfel: *tangenta trigonometrică a unghiului pe care îl face tangenta geometrică cu axa absciselor este egală cu zero.*

Teorema calorică a lui Nernst constituie suportul enunțurilor principiului III al termodinamicii. Astfel ținând seama de ecuația diferențială Kirchhoff rezultă:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_P = 0 \quad (13.5)$$

ceea ce înseamnă că la limita inferioară a temperaturilor, variația stoichiometrică a capacității calorice a unui ansamblu de corpuri în interacție se anulează, adică sunt identice capacitățile calorice ale reactanților și ale produșilor de reacție. Pentru respectarea ecuației (13.5) în condiții date, toate corpurile sistemului au la 0 K aceeași capacitate calorică egală cu zero:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_P = 0 \text{ sau } C_{P_0} = 0 \quad (13.6)$$

Extinderea ecuației (13.5) de la sistem la corp este justificată de teoria Debye asupra capacităților calorice ale solidelor, prin legea cubului temperaturilor absolute ($C_P = aT^3$).

De asemenea teorema lui Nernst se poate exprima sub o altă formă. Întrucât:

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

din teorema lui Nernst rezultă:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (13.7)$$

adică pentru $T \rightarrow 0$ procesele izoterme decurg fără variația entropiei. Astfel pentru $T \rightarrow 0$ entropia încetează să mai fie o funcție de stare, ea tinde spre o valoare constantă, care nu mai depinde de parametrii de stare, deci:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (13.8)$$

Pentru $T \rightarrow 0$ entropia sistemului nu poate fi modificată prin nici un fel de proces. Așadar teorema lui Nernst se mai poate formula și astfel: *izoterma de zero absolut coincide cu adiabata.*

Această formă a enunțului principiului III, care arată că la temperaturi vecine cu 0 K entropiile reactanților sunt perfect compensate de entropiile produșilor de reacție, are importanță deosebită eliminând cel puțin pentru $T \rightarrow 0$ termenul ΔS din expresia afinității chimice. Acest enunț arată că entropia de reacție pentru corpuri cristalizate este zero la 0 K . Extinderea acestui enunț de la sistem la corp a fost făcută de Planck (1912) prin postulatul care-i poartă numele: *la temperatura de zero absolut entropia oricărei substanțe solide cristaline pure și stabile la această temperatură este zero* adică:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \text{ sau } S_0 = 0 \quad (13.9)$$

Postulatul lui Planck este confirmat de considerații statistice. La temperatura extremă 0 K există o corespondență univocă între micro și macrostarea unui sistem, astfel că probabilitatea termodinamică ia valoarea minimă $\Omega_0 = 1$ și deci $S_0 = k \ln \Omega_0 = 0$.

Principiul III prezentat pentru medii condensate s-a extins prin concluziile sale și la faza de gaz.

Prin caracterul deductiv al termodinamicii, enunțurile primare pot genera o serie de noi enunțuri:

$$\begin{aligned}
 \lim_{T \rightarrow 0} H &= \lim_{T \rightarrow 0} G & \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\lambda} &= \lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0 \\
 \lim_{T \rightarrow 0} E &= \lim_{T \rightarrow 0} F & \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,\lambda} &= \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 \\
 \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\lambda} &= 0 & \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,\lambda} &= 0 \\
 \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,\lambda} &= 0 & \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\lambda} &= 0
 \end{aligned} \tag{13.10}$$

Toate aceste expresii arată că o serie de proprietăți ale fazei condensate nu mai depind de temperatură în apropierea lui 0 K.

Principiul III este cunoscut și sub numele de principiul imposibilității existenței unui *perpetuum mobile de specia a III-a* adică imposibilitatea construirii unei mașini termice care să funcționeze pe seama răcirii unui corp până la 0 K.

Temperatura de 0 K reprezintă una din barierele fizicii de care se admite apropierea nelimitată, fără să poată fi atinsă. Prin perfecționarea continuă a tehnicilor de realizare a temperaturilor joase s-a ajuns la mai puțin de o milionime de grad diferență de zero absolut.

Principiul III permite obținerea valorilor absolute ale entropiei și în aceeași măsură ale afinității chimice și constantelor de echilibru din date termochimice.

Pentru faze pure condensate, entropia molară convențională la o temperatură T se obține prin integrarea ecuației de variație a entropiei:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

adică:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT - \int_0^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \tag{13.11}$$

În cazul fazelor condensate ultimul termen este neglijabil ca valoare și se ia în considerație numai în condițiile existenței unor presiuni mari.

Astfel pentru presiunea standard ecuația (13.11) ia forma:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \tag{13.12}$$

Dacă în intervalul de temperatură considerat au loc și transformări de stare sau alotropice se adună algebric și entropiile respective de transformare. De obicei se calculează entropia în condițiile standard S_{298}^0 , la $T = 298,15 \text{ K}$ și $P = 1 \text{ atm}$. Astfel pentru un gaz:

$$S_{298}^0 = S_0 + \int_0^{T_i} C_P(s) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta^t H}{T_i} + \int_{T_i}^{T_f} C_P(l) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta^f H}{T_f} + \int_{T_f}^{298} C_P(g) \frac{dT}{T} \quad (13.13)$$

indicii t, f, s, l, g indică transformările de stare și stările de agregare.

Cercetările experimentale posterioare au stabilit că teorema lui Nernst se aplică cu toată rigoarea numai substanțelor cu structură cristalină, numai acestea au entropia nulă la 0 K . Teorema nu se aplică cristalelor mixte și nici corpurilor amorfe și cu atât mai puțin lichidelor subrăcite. În general orice neregularitate de structură internă, orice stare metastabilă, aduce cu sine existența unei entropii finite la 0 K . O altă problemă pun reacțiile cu gaze, și gazele în general, pentru care S_0 (entropia de 0 K) nu este zero și care poate fi calculată numai pe baze statistice din date structurale caracteristice moleculei respective.

Capitolul 14

Termodinamica gazului real

Proprietățile termodinamice ale gazului ideal au fost deduse pe baza ecuației de stare $PV = RT$. Această ecuație este fundamentată pe ipotezele simplificatoare potrivit cărora gazul ideal nu are decât energie termică (energia de interacțiune moleculară fiind nulă) și are un volum propriu molecular neglijabil față de volumul total ocupat de el. Deoarece gazele reale nu mai respectă aceste ipoteze simplificatoare, ecuațiile de stare vor trebui să conțină mărimi prin intermediul cărora să se țină seama de interacțiunile moleculare și de volumul real al moleculelor.

Abaterea gazelor de la idealitate poate fi caracterizată prin *factorul de compresibilitate* $Z = PV/RT$. Pentru un gaz ideal $Z = 1$ pentru orice temperatură și orice presiune (în limitele comportării ideale a gazului) iar pentru gazele reale $Z \neq 1$. Abaterea gazelor reale de la idealitate poate fi ilustrată prin prezentarea unor izoterme ale dioxidului de carbon, în reprezentarea $PV - V$ (figura 14.1).

Se observă că produsul PV variază în condiții izoterme, cu creșterea presiunii după o curbă cu minim, mai accentuat la temperaturi joase. O dată cu creșterea temperaturii punctual de minim se atenuează deplasându-se în același timp spre presiuni mai mari, pentru ca să înregistreze o revenire ușoară spre presiuni mai scăzute la creșterea temperaturii în continuare. Pe curba descrisă prin unirea punctelor de minim de pe izoterme (curba Boyle) gazul se comportă ideal. Astfel în stânga minimului $\partial(PV)/\partial P < 0$, gazul este mai compresibil față de prevederile legii Boyle-Mariotte, iar la presiuni superioare presiunii de minim $\partial(PV)/\partial P > 0$, gazul este mai puțin compresibil decât spune această lege.

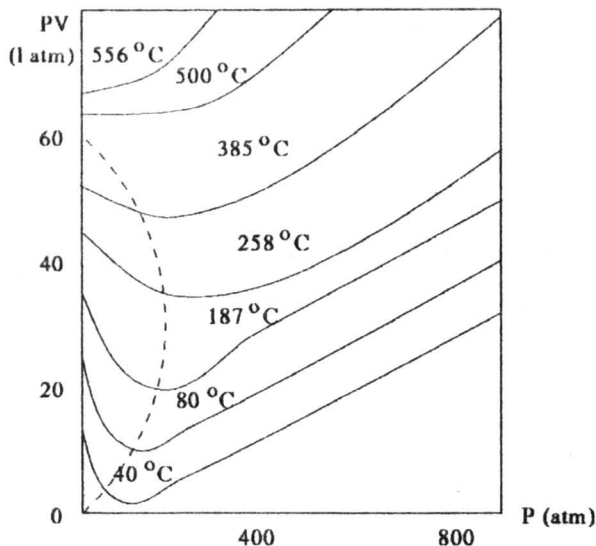


Figura 14.1 Izoterma PV- P pentru bioxid de carbon

Din reprezentarea factorului de compresibilitate în funcție de presiune (figura 14.2) se constată că la temperaturi și presiuni scăzute $Z < 1$ ceea ce indică faptul că volumul gazului real este mai mic decât al gazului ideal la aceeași presiune (gazul este mai compresibil). Pentru temperaturi și presiuni mari $Z > 1$ ceea ce indică un volum mai mare decât al gazului ideal, deci o compresibilitate mai redusă a gazului real față de cea a gazului ideal.

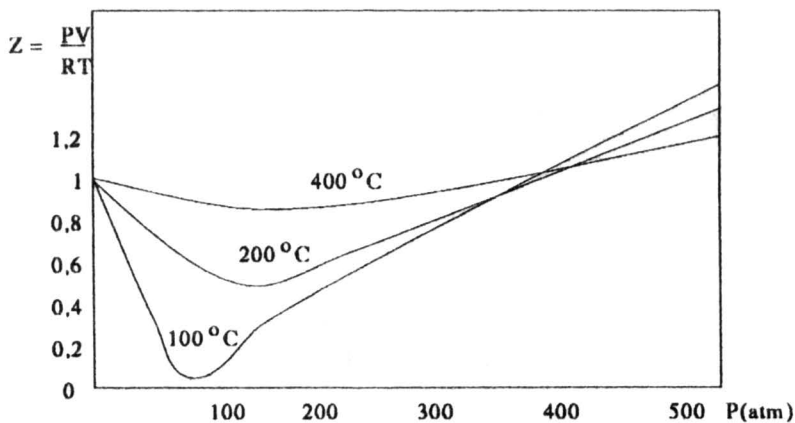


Figura 14.2 Variația factorului de compresibilitate cu presiunea gazului pentru propan

Temperatura la care curba $Z - P$ devine tangentă la izoterma gazului perfect, pentru un domeniu relativ larg de presiuni se numește temperatură Boyle (T_B), deoarece la această temperatură gazul real se comportă ca un gaz perfect ($Z = 1$). În această reprezentare paralela cu abscisa la $Z = 1$ reprezintă izoterma gazului ideal.

Comportarea gazelor reale se caracterizează în continuare prin formularea funcțiilor termodinamice și a abaterilor de la idealitate atât pentru gaze individuale cât și în amestec.

14.1 Gazul real singular

O funcție termodinamică oarecare Y , a unui gaz real se poate exprima ca suma între funcția termodinamică calculată în condițiile de idealitate Y^{id} și corecția datorată variației funcției respective în procesul de comprimare izotermă a gazului de la presiunea la care el este ideal, P^{id} la presiunea P corespunzătoare gazului real, adică:

$$Y = Y^{id} + \int_{P^{id}}^P \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_T dP \quad (14.1)$$

Dacă se aplică această ecuație pentru calcularea entalpiei gazului real se obține:

$$H = H^{id} + \int_{P^{id}}^P \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (14.2)$$

în care H^{id} este o funcție exclusivă de temperatură și se notează cu $H^*(T)$.

Cantitatea de sub integrală se exprimă printr-o relație mai ușor accesibilă plecând de la expresia (8.29):

$$TdS = dH - VdP$$

prin derivare în raport cu P duce la:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \quad (14.3)$$

și în virtutea ecuației (8.75) se obține:

$$-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \quad (14.4)$$

astfel că expresia entalpiei gazului real (ecuația 14.2) se scrie sub forma:

$$H = H^*(T) + \int_{P^{id}}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (14.5)$$

Limita P^{id} este total arbitrară, deoarece fiecare gaz în parte are o altă presiune la care poate deveni ideal. Această limită se elimină prin adăugarea la integrala din relația (14.5) a unei integrale care să acopere domeniul presiunilor ideale:

$$\int_0^{P^{id}} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP = \int_0^{P^{id}} \left[V - \frac{RT}{P} \right] dP = 0 \quad (14.6)$$

Astfel:

$$\int_0^{P^{id}} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_{P^{id}}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Cu aceste considerații ecuația (14.5) devine:

$$H = H^*(T) + \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (14.7)$$

Este evident că valoarea integralei corective crește odată cu creșterea lui P (accentuarea abaterii de la idealitate). În mod identic se poate obține expresia entropiei unui gaz real.

Astfel ecuația (14.1) în acest caz se exprimă sub forma:

$$S = S^{id} + \int_{P^{id}}^P \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (14.8)$$

în care S^{id} se exprimă cu ajutorul relației (8.84):

$$S^{id} = S_0 + R \ln R + C_P \ln T - R \ln P^{id} = S^*(T) - R \ln P^{id} \quad (14.9)$$

(termenii constanți și cei dependenți de temperatură se includ în $S^*(T)$).

Astfel cu ecuația (14.9) și ținând seama de relația (8.75) ecuația (14.8) devine:

$$S = S^*(T) - R \ln P^{id} + \int_{P^{id}}^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (14.10)$$

Se observă că:

$$-R \ln P^{id} = \int_{P^{id}}^P R d \ln P - R \ln P = \int_{P^{id}}^P \frac{R}{P} dP - R \ln P$$

și ecuația (14.10) devine:

$$S = S^*(T) - R \ln P + \int_{P^{id}}^P \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (14.11)$$

Se remarcă echivalența termenilor de sub integrala corectivă pentru un gaz ideal, astfel încât urmând un raționament similar celui din cazul entalpiei se elimină limita arbitrară P^{id} :

$$S = S^*(T) - R \ln P + \int_0^P \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (14.12)$$

Din ecuațiile (14.7) și (14.12) rezultă ușor expresia entalpiei libere Gibbs pentru gazul real:

$$G = H - TS = H^*(T) - TS^*(T) + RT \ln P + \int_0^P \left[V - \frac{RT}{P} \right] dP$$

sau:

$$G = G^*(T) + RT \ln P + \int_0^P \left[V - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (14.13)$$

14.2 Un gaz real într-un amestec de gaze

Funcțiile termodinamice ale unui gaz real dintr-un amestec de gaze reale sunt reprezentate de mărimile molare parțiale corespunzătoare. Astfel în acest caz ecuațiile (14.7), (14.12) și (14.13) se scriu sub forma:

$$\bar{H}_i = \bar{H}_i^*(T) + \int_0^P \left[\bar{V}_i - T \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} \right] dP \quad (14.14)$$

$$\begin{aligned} \bar{S}_i &= \bar{S}_i^*(T) - R \ln P_i + \int_0^P \left[\frac{R}{P_i} - \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} \right] dP = \\ &= \bar{S}_i = \bar{S}_i^*(T) - R \ln P - R \ln x_i + \int_0^P \left[\frac{R}{P_i} - \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} \right] dP \end{aligned} \quad (14.15)$$

și de asemenea:

$$\begin{aligned}\bar{G}_i &= \bar{G}_i^*(T) + RT \ln P_i + \int_0^P \left[\bar{V}_i - \frac{RT}{P_i} \right] dP = \\ &= \bar{G}_i^*(T) + RT \ln P + RT \ln x_i + \int_0^P \left[\bar{V}_i - \frac{RT}{P_i} \right] dP\end{aligned}\quad (14.16)$$

Integrala a fost notată de Lewis (1901) astfel:

$$\int_0^P \left[\bar{V}_i - \frac{RT}{P_i} \right] dP = RT \ln \gamma_i \quad (14.17)$$

unde γ_i reprezintă un factor corectiv al concentrației.

Dacă acest factor corectiv se aplică presiunii parțiale a unui component i din amestec se numește coeficient de fugacitate, $(\gamma_P)_i$, și definește mărimea intensivă *fugacitatea componentului i* , f_i :

$$f_i = (\gamma_P)_i P_i \quad (14.18)$$

Dacă corecția se aplică fracției molare a unui component i din amestec se numește coeficient de activitate, γ_i , și definește *activitatea termodinamică*, a_i :

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (14.19)$$

Rezultă:

$$\lim_{P \rightarrow 0} f = P \text{ sau } \lim_{P \rightarrow 0} \gamma_P = 1$$

deci la presiuni joase gazele au comportare ideală.

Similar la concentrații foarte mici $x \rightarrow 0$, coeficientul de activitate este unitar:

$$\lim_{x \rightarrow 0} a = x \text{ sau } \lim_{x \rightarrow 0} \gamma_i = 1$$

Fugacitatea și coeficientul de fugacitate permit definirea corectă a stării standard a unui gaz ca starea caracterizată de fugacitate egală cu unitatea, la o temperatură stabilită, spre deosebire de cazul fazelor condensate (lichide și solide) la care starea standard este luată la presiune egală cu unitatea.

Pentru un gaz perfect, la presiuni mici, fugacitatea este egală cu presiunea, astfel că ea nu are sens, iar standardul se definește la presiunea egală cu unitatea.

Substituind ecuația (14.17) în (14.16) se obține:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^*(T) + RT \ln P + RT \ln x_i + RT \ln(\gamma_P)_i \quad (14.20)$$

Dacă se transcrie această relație în raport cu potențialul chimic se poate scrie:

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P + RT \ln x_i + RT \ln(\gamma_P)_i \quad (14.21)$$

Dacă se ține seama de definiția presiunii parțiale $P_i = x_i P$, ecuația (14.21) se poate scrie sub forma:

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i + RT \ln(\gamma_P)_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i(\gamma_P)_i$$

adică ținând seama de (14.18):

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln f_i \quad (14.22)$$

Expresia (11.22) pentru potențialul chimic standard permite scrierea ecuației (14.21) astfel:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \gamma_i \quad (14.23)$$

sau ținând seama de (14.19):

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln a_i \quad (14.24)$$

Ecuațiile (14.22) și (14.24) reprezintă potențialul chimic al unui gaz real, ele sunt formal identice cu expresia potențialului chimic al unui gaz ideal, diferența dintre ele este modul de exprimare al concentrației componentului considerat.

Funcțiile termodinamice ale unui gaz real se caracterizează prin termeni suplimentari de amestecare specifici gazului real, termeni obținuți prin prelucrarea potențialului chimic al gazului real.

Ecuația (14.23) se mai poate scrie cu ajutorul ecuației (11.15), astfel:

$$\mu_i = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_i \quad (14.25)$$

unde termenul $RT \ln \gamma_i$ este termenul suplimentar de amestecare:

$$\mu_i^M = RT \ln \gamma_i \quad (14.26)$$

Astfel pentru funcțiile suplimentare de amestecare se obțin expresiile:

a) din ecuația Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)_P = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

rezultă că:

$$\bar{H}_i^M = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (14.27)$$

b) din:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}_i$$

rezultă că:

$$\bar{S}_i^M = - \left[\frac{\partial(RT \ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_P$$

deci:

$$\bar{S}_i^M = -R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (14.28)$$

c) cum:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i$$

rezultă:

$$\bar{V}_i^M = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (14.29)$$

Pentru un sistem de i componenți relațiile (14.26), (14.27), (14.28), (14.29) se pot scrie astfel:

$$G^M = \sum_i x_i \mu_i^M = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (14.30)$$

$$H^M = -RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (14.31)$$

$$S^M = -R \sum_i x_i \ln \gamma_i - RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (14.32)$$

și:

$$V^M = -RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (14.33)$$

Cu aceste funcții se poate realiza un tabel sintetic și sugestiv referitor la funcțiile termodinamice ale gazelor ideale și reale (tabelul 14.1).

Tabelul 14.1 Funcții termodinamice pentru gaze ideale și reale

SISTEMUL	SIMBOLUL FUNCȚIEI	TERMENII CARE COMPUN FUNCȚIA TERMODINAMICĂ PENTRU:			
		GAZ REAL			
		GAZ IDEAL		Funcția suplimentară de amestecare pentru un gaz real	
		Funcția standard	Funcția de amestecare		
a	b	c	d	e	
Un component <i>i</i> în amestec	μ_i	$\mu_i^\circ(T, P)$	$\mu_i^{M,id} = RT \ln x_i$	$\mu_i^M = RT \ln \gamma_i$	
	\bar{H}_i	$\bar{H}_i^\circ = -T^2 \left(\frac{\partial \mu_i^\circ / T}{\partial T} \right)_P$	$\bar{H}_i^{M,id} = 0$	$\bar{H}_i^M = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P$	
	\bar{S}_i	$\bar{S}_i^\circ = - \left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T} \right)_P$	$\bar{S}_i^{M,id} = -R \ln x_i$	$\bar{S}_i^M = -R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P$	
	\bar{V}_i	$\bar{V}_i^\circ = - \left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial P} \right)_T$	$\bar{V}_i^{M,id} = 0$	$\bar{V}_i^M = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T$	
Sistem de <i>i</i> compenți	G	$G^\circ = \sum x_i \mu_i^\circ$	$G^{M,id} = RT \sum x_i \ln x_i$	$G^M = RT \sum x_i \ln \gamma_i$	
	H	$H^\circ = \sum x_i \bar{H}_i^\circ$	$H^{M,id} = 0$	$H^M = -RT^2 \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P$	
	S	$S^\circ = \sum x_i \bar{S}_i^\circ$	$S^{M,id} = -R \sum x_i \ln x_i$	$S^M = -R \sum x_i \ln \gamma_i - RT \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P$	
	V	$V^\circ = \sum x_i \bar{V}_i^\circ$	$V^{M,id} = 0$	$V^M = RT \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T$	

Cu ajutorul acestui tabel se pot calcula funcțiile termodinamice pentru gaze ideale și reale, adunând termenii corespunzători, de exemplu:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^{\circ}(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

(pentru gaze ideale $b=c+d$, iar pentru gaze reale $b=c+d+e$)

Prin intermediul funcțiilor termodinamice ale sistemelor ideale și reale se introduc funcțiile de *exces*, mărimi utile caracterizării sistemelor neideale:

$$Y^E = Y - Y^{id} \quad (14.34)$$

sau:

$$\bar{Y}_i^E = \bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id}$$

14.3 Variația fugacității și a coeficientului de fugacitate cu parametrii de stare

Atât fugacitatea cât și coeficientul de fugacitate au parametrii asociați T și P , deci:

$$f = f(T, P) \text{ și } \gamma_P = \gamma_P(T, P)$$

Din ecuația (14.25) rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{id}}{T} \right) \right]_P + R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (14.35)$$

Ecuația (14.35) scrisă cu ajutorul ecuației Gibbs-Helmholtz dă variația coeficientului de fugacitate cu temperatura:

$$R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P = - \frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^{id}}{T^2}$$

sau:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P = - \frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^{id}}{RT^2}$$

Derivând ecuația (14.25) în raport cu presiunea se obține variația coeficientului de fugacitate cu presiunea:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_i^{id}}{\partial P} \right)_T + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (14.36)$$

Substituind în (14.36) egalitatea (11.27) se obține:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^{id}}{RT} \quad (14.37)$$

Dacă ecuația (14.22) se împarte la T și se derivează în raport cu T , în virtutea ecuației Gibbs-Helmholtz duce la:

$$- \frac{\bar{H}_i}{T^2} = - \frac{\bar{H}_i^*}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P$$

sau:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P = \frac{\bar{H}_i^* - \bar{H}_i}{RT^2} \quad (14.38)$$

Variația fugacității cu presiunea se obține derivând ecuația (14.22) în raport cu presiunea:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_T$$

sau:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (14.39)$$

14.4 Ecuatii de stare ale gazului real

Există multe ecuații de stare pentru gazele reale care descriu comportarea gazelor pe domenii limitate de presiune și temperatură, dar nici una nu este generală. Asemenea ecuații conțin o serie de constante individuale empirice, lipsite adesea de o fundamentare fizică riguroasă. Dintre aceste ecuații cele mai întâlnite sunt: ecuația van der Waals; ecuații viriale; ecuația Benedict, Webb și Rubin; etc.

Ecuția:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

sau pentru n moli:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (14.40)$$

propusă de van der Waals include termenul a/V^2 numit presiune internă (efectul interacțiunilor bimoleculare asupra presiunii gazului) și termenul b , numit covolum (efectul volumului propriu al moleculei asupra volumului V , ocupat de un mol de gaz).

Dacă se examinează familia izotermelor van der Waals pentru CO_2 , reprezentate în coordonate $P-V$ se constată că la o anumită temperatură numită temperatură critică T_c , izoterma prezintă un punct de inflexiune. Volumul și presiunea punctului critic se numesc volum critic V_c și presiune critică P_c .

Aplicând condiția de existență a unui punct de inflexiune cu tangentă orizontală:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \text{ și } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

în cazul ecuației van der Waals scrisă sub forma:

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

se obține:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^2} = 0 \quad (14.41)$$

și:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad (14.42)$$

Din sistemul format din ecuațiile (14.41), (14.42) și ecuația van der Waals scrisă pentru condiții critice rezultă relațiile:

$$V_c = 3b \quad (14.43)$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (14.44)$$

și:

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (14.45)$$

Constantele ecuației van der Waals, a și b precum și constanta universală a gazelor R se pot calcula din parametrii critici determinați experimental:

$$b = \frac{V_c}{3} \quad (14.46)$$

$$a = 3P_c V_c^2 \quad (14.47)$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{P_c V_c}{T_c} \quad (14.48)$$

Parametrii de stare exprimați ca multiplii ai mărimilor critice se numesc parametrii reduși: T_r , P_r și V_r .

$$\begin{aligned} P_r &= \frac{P}{P_c} \\ V_r &= \frac{V}{V_c} \\ T_r &= \frac{T}{T_c} \end{aligned} \quad (14.49)$$

Cu acești parametrii reduși se obține ecuația van der Waals în forma redusă:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \quad (14.50)$$

În această ecuație nu figurează nici o constantă dependentă de natura gazului. Două substanțe care au aceiași parametrii reduși sunt în stări corespondente și au proprietăți termodinamice asemănătoare.

O altă ecuație de stare des utilizată este ecuația de stare virială care exprimă abaterile de la legea gazelor perfecte prin serii de puteri desfășurate după volum

sau după presiune. Pentru un mol de gaz formulările ei definesc factorul de compresibilitate $Z = PV/RT$:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \quad (14.51)$$

sau:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \dots \quad (14.52)$$

Numărul termenilor corectivi variază în funcție de domeniul de temperaturi și presiuni examinat. Coeficienții B, C, D, \dots se numesc coeficienți de virial (B al doilea, C al treilea, etc.).

Capitolul 15

Termodinamica fenomenologică a soluțiilor

Soluția este o fază condensată, lichidă sau solidă, formată din doi sau mai mulți componenți miscibili, între care se exclud reacțiile chimice.

În general unul dintre componenți este în cantitate predominantă și se numește *solvent*, iar ceilalți se numesc *dizolvați*.

Sunt mai multe criterii de clasificare pentru soluții plecând de la:

- a) starea de agregare a componentilor -se întâlnesc soluții formate din solide în lichide, lichide în lichide, soluții solide (aliaje), gaze în lichide. Starea de agregare a soluției este cea a solventului.
- b) numărul componentilor determină clasificarea soluțiilor în monocomponente și multicomponente. În tratarea termodinamică se ia în considerare numărul minim de componenți capabili să genereze sistemul.
- c) natura componentilor duce la soluții de tipul: electroliți în apă sau solvenți, amestecuri de lichide ionice, neelectroliți în amestecuri.
- d) concentrația duce la o împărțire arbitrară a soluțiilor în soluții diluate și concentrate, nu se poate preciza valoarea concentrației care delimitează aceste două tipuri de soluții.
- e) proprietățile termodinamice constituie criteriul cel mai riguros și se bazează pe forma potențialului chimic al componentilor sistemului. După acest cri-

teriu soluțiile sunt perfecte (ideale), diluate ideale și imperfecte (neideale, reale).

15.1 Soluții perfecte (ideale)

Aceste soluții sunt formate din componenți cu structură chimică asemănătoare (izomeri optici, amestecuri de izotopi, clorbenzen + brombenzen).

Soluțiile ideale își păstrează acest caracter pe întreg intervalul de concentrație și în raport cu toți componenții.

Potențialul chimic al oricărui component dintr-o soluție perfectă are o expresie simplă:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i = G_i(T, P) + RT \ln x_i \quad (15.1)$$

deoarece $\mu_i^* = \mu_i^0 = G_i$ potrivit egalității (11.16).

Principalele funcții termodinamice ale unui component din sistem se calculează în raport cu potențialul chimic urmând același calcul ca la gaze putându-se realiza un tabel pentru funcțiile termodinamice ale soluțiilor ideale (coloanele b,c și d din tabelul 14.1).

Tabelul 15.1: Funcții termodinamice pentru soluții ideale

Sistemul	Funcția termodinamică	Funcția standard	Funcția molară de amestecare
Un component <i>i</i> în soluție	μ_i	$\mu_i^* = \mu_i^0 = G_i$	$RT \ln x_i$
	\bar{H}_i	$\bar{H}_i^* = \bar{H}_i^0 = H_i$	-
	\bar{S}_i	$\bar{S}_i^* = \bar{S}_i^0 = S_i$	$-R \ln x_i$
	\bar{V}_i	$\bar{V}_i^* = \bar{V}_i^0 = V_i$	-
Soluție cu <i>i</i> componenți	G	$\sum x_i G_i$	$RT \sum x_i \ln x_i$
	H	$\sum x_i H_i$	-
	S	$\sum x_i S_i$	$-R \sum x_i \ln x_i$
	V	$\sum x_i V_i$	-

Se pot trage concluzii importante:

a) formarea unei soluții perfecte are loc la entalpie constantă la valori date ale temperaturii și presiunii, fără degajare sau absorbție de căldură:

$$(dQ)_{T,P} = (dH)_{T,P} = 0 \quad (15.2)$$

Reciproc se poate spune că dacă amestecarea se realizează la presiune constantă, adiabatic, nu au loc modificări de temperatură.

b) într-o soluție perfectă toate funcțiile termodinamice de amestecare, cu excepția celor care conțin entropia, sunt nule. Amestecarea nu este însoțită nici de expansiune nici de contracția soluției (volumul total al soluției se calculează aditiv din volumele componentelor puri).

Este evident că și energia internă de amestecare este nulă:

$$E^M = H^M - PV^M = 0$$

15.2 Soluții diluate ideale

În cazul acestor soluții solventul se găsește în cantitate predominantă. Acest fapt se reflectă în forma diferită a potențialului chimic al componentului predominant (solvent), față de potențialul chimic al substanțelor dizolvate.

-pentru solvent, $i = 1$, potențialul chimic este:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ(T, P) + RT \ln x_1 = \mu_1^o(T, P) + RT \ln x_1 = G_1(T, P) + RT \ln x_1 \quad (15.3)$$

-pentru $i \neq 1$:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i \quad (15.4)$$

Folosind relațiile deja foarte cunoscute:

$$H^M = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G^M}{T} \right) \right]_P$$

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

$$V^M = \left(\frac{\partial G^M}{\partial P} \right)_T$$

și relațiile între mărimile molare parțiale și potențialul chimic se poate deduce orice funcție termodinamică molară parțială caracteristică componentelor din soluțiile diluate ideale și de asemenea mărimile de ansamblu.

Ținând seama de faptul că o funcție de amestecare F^M a unei soluții este definită ca diferența dintre funcția sistemului după amestecare și înainte de amestecare:

$$F^M = \sum x_i \bar{F}_i - \sum x_i F_i$$

se poate realiza tabelul 15.2 pentru funcțiile termodinamice caracteristice soluțiilor diluate ideale. Din tabelul 15.2 se observă existența volumului și entalpiei de amestecare, care nu se mai anulează ca în cazul sistemelor ideale, dar care au valori mici datorită diferențelor neînsemnate dintre mărimile molare și cele standard.

În tabelul 15.2 abaterea de la comportarea perfectă se reflectă în funcțiile standard diferite de mărimile afectate cu exponent "o" caracteristic corpurilor pure.

Tabelul 15.2 Funcțiile termodinamice pentru soluțiile diluate ideale

Sistemul		Funcția termodinamică	Funcția standard	Funcția molară de amestecare
1		2	3	4
Un component i , în soluție	$i = 1$	μ_1	$\mu_1^\circ = \mu_1^\circ = G_1$	$RT \ln x_1$
		\bar{H}_1	$\bar{H}_1^\circ = \bar{H}_1^\circ = H_1$	-
		\bar{S}_1	$\bar{S}_1^\circ = \bar{S}_1^\circ = S_1$	$-R \ln x_1$
		\bar{V}_1	$\bar{V}_1^\circ = \bar{V}_1^\circ = V_1$	-
	$i \neq 1$	μ_i	μ_i°	$(\mu_i^\circ - \mu_i^\circ) + RT \ln x_i$
		\bar{H}_i	\bar{H}_i°	$\bar{H}_i^\circ - \bar{H}_i^\circ$
		\bar{S}_i	\bar{S}_i°	$(\bar{S}_i^\circ - \bar{S}_i^\circ) - R \ln x_i$
		\bar{V}_i	\bar{V}_i°	$\bar{V}_i^\circ - \bar{V}_i^\circ$
Sistem format din i componenți în soluție	$G = \sum x_i \mu_i$	$x_1 \mu_1 + \sum_{i=2}^i x_i \mu_i^\circ$	$\sum_{i=2}^i x_i (\mu_i^\circ - \mu_i^\circ) + RT \sum_{i=1}^i x_i \ln x_i$	
	$H = \sum x_i \bar{H}_i$	$x_1 H_1 + \sum_{i=2}^i x_i \bar{H}_i^\circ$	$\sum_{i=2}^i x_i (\bar{H}_i^\circ - \bar{H}_i^\circ)$	
	$S = \sum x_i \bar{S}_i$	$x_1 S_1 + \sum_{i=2}^i x_i \bar{S}_i^\circ$	$\sum_{i=2}^i x_i (\bar{S}_i^\circ - \bar{S}_i^\circ) - R \sum_{i=1}^i x_i \ln x_i$	
	$V = \sum x_i \bar{V}_i$	$x_1 V_1 + \sum_{i=2}^i x_i \bar{V}_i^\circ$	$\sum_{i=2}^i x_i (\bar{V}_i^\circ - \bar{V}_i^\circ)$	

15.3 Soluții neideale

Potențialul chimic al unui component al soluției reale este egal cu potențialul chimic al aceluiași component într-o soluție în care se comportă ideal la care se adaugă un termen corectiv (ca la gazele reale).

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (15.5)$$

sau:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln a_i \quad (15.6)$$

sau:

$$\mu_i = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_i \quad (15.7)$$

(unde a_i este o concentrație corectată numită *activitate termodinamică*).

Din expresia potențialului chimic, utilizând metode de calcul prezentate deja la gaze reale (relațiile 14.25-14.33) se pot exprima funcțiile molare suplimentare de amestecare pentru soluțiile reale și anume, pentru un component i , din soluție:

$$\mu_i^M = RT \ln \gamma_i \quad (15.8)$$

$$\bar{H}_i^M = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (15.9)$$

$$\bar{S}_i^M = -R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (15.10)$$

$$\bar{V}_i^M = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (15.11)$$

Variațiile coeficienților de activitate cu parametrii asociați T și P se obțin identic ca în cazul gazelor reale (relațiile 14.35 și 14.37):

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P = -\frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^{id}}{RT^2}$$

și:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^{id}}{RT} \quad (15.12)$$

15.4 Funcții termodinamice de exces

Funcțiile termodinamice de exces sunt mărimi de abatere de la idealitate, atât pentru soluție în ansamblu cât și pentru un component din soluție, adică:

$$Y^E = Y - Y^{id} \quad (15.13)$$

sau:

$$\bar{Y}_i^E = \bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id} \quad (15.14)$$

Funcția de exces reprezintă deci diferența dintre funcția considerată în sistem neideal și funcția care ar corespunde comportării ideale a aceluiași sistem.

Sunt ușor de dedus expresiile funcțiilor termodinamice de exces din relațiile stabilite anterior pentru funcțiile termodinamice ale soluțiilor neideale (reale) ca fiind suma între un termen corespunzător comportării ideale și un termen suplimentar corectiv. Deci:

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (15.15)$$

$$\bar{H}_i^E = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (15.16)$$

$$\bar{S}_i^E = -R \ln x_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (15.17)$$

$$\bar{V}_i^E = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (15.18)$$

Funcțiile de exces ale ansamblului se obțin cu ajutorul ecuației generale Gibbs, astfel se obțin:

$$G^E = \sum_i x_i \bar{G}_i^E = \sum_i x_i \mu_i^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (15.19)$$

$$H^E = \sum_i x_i \bar{H}_i^E = -RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (15.20)$$

$$S^E = \sum_i x_i \bar{S}_i^E = -R \sum_i x_i \ln \gamma_i - RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (15.21)$$

$$V^E = \sum_i x_i \bar{V}_i^E = RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (15.22)$$

Se observă din relația (15.15) că pentru abateri pozitive de la idealitate $\gamma_i > 1$ și $\mu_i^E > 0$, iar pentru abateri negative $\gamma_i < 1$ și $\mu_i^E < 0$.

Dacă se folosesc funcțiile de exces la amestecare, definite ca:

$$\Delta_m Y^E = Y^M - Y^{M,id} \quad (15.23)$$

se obțin concluzii importante. De exemplu pentru potențialul chimic:

$$\mu_i^M = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (15.24)$$

sau:

$$G^M = RT \sum_i (x_i \ln x_i + x_i \ln \gamma_i) \quad (15.25)$$

și:

$$\mu_i^{M,id} = RT \ln x_i \quad (15.26)$$

sau:

$$G^{M,id} = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

Deci:

$$\Delta_m G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i = G^E \neq G^M \quad (G^{M,id} \neq 0) \quad (15.27)$$

Procedând la fel cu toate celelalte funcții se obțin relațiile:

$$S^E = \Delta_m S^E \neq S^M \quad (S^{M,id} \neq 0) \quad (15.28)$$

$$V^E = \Delta_m V^E = V^M \quad (V^{M,id} = 0) \quad (15.29)$$

$$H^E = \Delta_m H^E = H^M \quad (H^{M,id} = 0) \quad (15.30)$$

15.5 Coeficientul osmotic

Pentru a caracteriza comportarea neideală a solventului se utilizează adesea în locul coeficienților de activitate, *coeficientul osmotic rațional* inclus în expresia potențialului chimic:

$$\mu_1 = \mu_1^*(T, P) + gRT \ln x_1 \quad (15.31)$$

Noțiunea de coeficient osmotic a fost introdusă de Bjerrum și Guggenheim și caracterizează presiunea osmotică a soluțiilor reale, ceea ce explică originea acestei denumiri, dar el are o valabilitate generală, putând fi extins la studiul tuturor proprietăților soluțiilor.

Coeficientul osmotic se poate defini în raport cu proprietățile coligative ale soluțiilor, fiind ușor de evaluat din date experimentale.

Legătura între corectivele coeficient osmotic și coeficient de activitate se obține din compararea ecuațiilor (15.5) cu (15.31) deci din relațiile:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 \gamma_1$$

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT g \ln x_1$$

rezultă că:

$$g - 1 = \frac{\ln \gamma_1}{\ln x_1} \quad (15.32)$$

Coeficientul osmotic este mult mai sensibil decât cel de activitate, la abaterile foarte mici de la idealitate.

Astfel pentru soluții foarte diluate $x_1 \rightarrow 1$ și deci $\gamma_1 \rightarrow 1$ (ceea ce înseamnă că $\ln \gamma_1 \rightarrow 0$) și ținând seama că și $\ln x_1$ este foarte mic se obțin valori relativ mari pentru $g - 1$.

15.6 Calculul activității și a coeficientului de activitate din ecuația Gibbs-Duhem

Activitatea sau coeficientul de activitate nu sunt direct măsurabile, ele pot fi calculate din valorile experimentale pentru ceilalți componenți ai soluției prin ecuația Gibbs-Duhem. De exemplu se poate calcula $a_2(\gamma_2)$ din $a_1(\gamma_1)$ cunoscut. Astfel pentru o soluție binară ecuația (15.5) se scrie:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ(T, P) + RT \ln a_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ(T, P) + RT \ln a_2$$

Aplicând ecuația (11.11) pentru această soluție se obține:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (15.33)$$

Generalizând se poate scrie:

$$\sum x_i d \ln a_i = 0 \quad (15.34)$$

Transpunerea ecuației (15.33) în raport cu coeficientii de activitate ai componentelor se obține prin următoarea succesiune de calcule: pentru o soluție ideală relația (15.33) este:

$$x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = 0 \quad (15.35)$$

Dacă se scade membru cu membru ecuația (15.35) din (15.33) se obține:

$$x_1 d \ln(a_1/x_1) + x_2 d \ln(a_2/x_2) = 0 \quad (15.36)$$

sau:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (15.37)$$

Această relație se poate generaliza sub forma:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (15.38)$$

Astfel prin integrarea ecuațiilor (15.33) sau (15.37) se pot obține a_2 funcție de a_1 sau γ_2 funcție de γ_1 . De exemplu pentru ecuația (15.37):

$$(\ln \gamma_2)_{final} - (\ln \gamma_2)_{initial} = - \int_{\gamma_1^{initial}}^{\gamma_1^{final}} \frac{x_1}{1-x_1} d \ln \gamma_1 \quad (15.39)$$

Relația (15.39) permite calculul lui γ_2 dacă se cunosc valorile lui γ_1 pentru un domeniu larg de concentrație.

15.7 Legătura între coeficientul de activitate al unei substanțe dizolvate și coeficientul osmotic

Dacă în relația (15.38) se separă termenul caracteristic solventului se obține:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + \sum_{i=2}^i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (15.40)$$

Ecuația (15.32) se mai poate scrie:

$$\ln \gamma_1 = (g-1) \ln x_1 \quad (15.41)$$

care prin diferențiere dă:

$$d \ln \gamma_1 = (g - 1) d \ln x_1 + \ln x_1 dg \quad (15.42)$$

Se înmulțește ecuația (15.42) cu x_1 și se introduce în ecuația (15.40):

$$x_1(g - 1) d \ln x_1 + x_1 \ln x_1 dg + \sum_{i=2}^i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (15.43)$$

În virtutea relației $\sum_i x_i = 1$ se deduce ușor egalitatea:

$$dx_1 = - \sum_{i=2}^i dx_i$$

Astfel că ecuația (15.43) ia forma:

$$x_1(g - 1) \frac{dx_1}{x_1} + x_1 \ln x_1 dg + \sum_{i=2}^i x_i d \ln \gamma_i = 0$$

sau:

$$-(g - 1) \sum_{i=2}^i dx_i + x_1 \ln x_1 dg + \sum_{i=2}^i x_i d \ln \gamma_i = 0$$

sau:

$$(1 - g) \sum_{i=2}^i dx_i + x_1 \ln x_1 dg + \sum_{i=2}^i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (15.44)$$

Simplificată această relație pentru un sistem binar:

$$(1 - g) dx_2 + x_1 \ln x_1 dg + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

sau:

$$(1 - g) dx_2 + (1 - x_2) \ln(1 - x_2) dg + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (15.45)$$

Ecuația (15.45) se împarte prin x_2 și se obține:

$$(1 - g) \frac{dx_2}{x_2} + \frac{1 - x_2}{x_2} \ln(1 - x_2) dg + d \ln \gamma_2 = 0$$

sau:

$$(1 - g) d \ln x_2 + \frac{1 - x_2}{x_2} \ln(1 - x_2) dg + d \ln \gamma_2 = 0$$

Prin integrare se poate obține γ_2 :

$$- \ln \gamma_2 = \int_0^{x_2} \frac{1 - x_2}{x_2} \ln(1 - x_2) dg + \int_0^{x_2} (1 - g) d \ln x_2 = 0 \quad (15.46)$$

Relația se simplifică mult în cazul soluțiilor diluate, pentru care $x_2 \rightarrow 0$ și:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

Astfel că ecuația (15.46) devine:

$$-\ln \gamma_2 = \int_0^{x_2} -dg + \int_0^{x_2} (1 - g)d \ln x_2 = 0$$

sau:

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{x_2} dg + \int_0^{x_2} (1 - g)d \ln x_2 = 0 \quad (15.47)$$

15.8 Soluții cu comportare parțial ideală

Există două categorii de soluții considerate cazuri limită cu comportare parțial ideală: *soluții regulate* și *soluții atermice*.

Soluțiile regulate satisfac toate condițiile unui amestec ideal, exceptând entalpia de amestecare care este diferită de zero:

$$H^M \neq 0 \text{ sau } H^E \neq 0$$

Deci particularitățile termodinamice ale acestor soluții sunt:

$$S^E = 0$$

$$V^E = 0$$

$$G^E = H^E = H^M$$

În general soluțiile regulate sunt formate din molecule cu dimensiuni și forme foarte apropiate.

O serie de soluții formate din polimeri cu greutatea molară mult mai mari decât ale solventului poartă numele de soluții atermice.

Aceste soluții au proprietăți termodinamice care le încadrează în rândul soluțiilor cu comportare parțial ideală. Soluțiile atermice au următoarele caracteristici:

$$H^E = 0$$

$$S^E \neq 0$$

$$G^E = -TS^E \neq 0$$

Prima condiție justifică denumirea de soluție atermică, deoarece:

$$C_P^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_P = 0$$

Capitolul 16

Termodinamica transformărilor de fază

16.1 Legea fazelor

Studiul sistemelor eterogene, constituite din faze distincte a fost inițiat de Gibbs prin elaborarea legii fazelor în 1876. Elementele unui sistem eterogen sunt: faza (P), componenții (C) și varianța (numărul gradelor de libertate) (F).

Faza este o porțiune omogenă și despărțită de restul sistemului printr-una sau mai multe suprafețe de separare. La un sistem eterogen apare o separare a fazelor prin suprafețe (interfețe) la care proprietățile variază brusc. Echilibrul termodinamic între faze, o dată stabilit, nu depinde de cantitatea de substanță din fazele în echilibru. Astfel la echilibrul lichid-vapori, chiar câteva picături de lichid sunt suficiente pentru atingerea presiunii de saturație a vaporilor. Deci variația masei fazelor nu modifică mărimile de echilibru. Numărul fazelor în echilibru se notează cu P .

Numărul de componenți (constituenți) se notează cu C și reprezintă numărul minim de substanțe (specii chimice) care condiționează existența sistemului. Numărul de componenți se stabilește astfel:

- a) dacă între componenți nu există reacții, numărul componenților este identic cu numărul speciilor moleculare din sistem.

- b) dacă între componentii unui sistem eterogen au loc reacții, numărul componentelor este egal cu diferența dintre numărul speciilor moleculare și numărul reacțiilor restrictive independente.

De exemplu în sistemele: $CaCO_3(s)$; $CaO(s)$ și $CO_2(g)$ are loc reacția:



deci $C = 3 - 1 = 2$.

- c) când componentii sistemului sunt ioni, numărul componentelor rezultă prin scăderea din numărul speciilor chimice existente, a numărului de relații de electroneutralitate.

De exemplu soluția apoasă de $NaCl$ conține 5 specii chimice:



și are $C = 2$.

Variația (numărul gradelor de libertate), F , reprezintă numărul parametrilor intensivi, P, T și compoziție, care definesc starea sistemului la echilibru. *Variația* este numărul parametrilor care pot fi modificați independent fără să se schimbe numărul de faze din sistem (să nu apară sau dispară o fază).

Variația se definește și ca diferența dintre numărul variabilelor independente ale sistemului și numărul ecuațiilor sale de stare.

Legea fazelor, elaborată de Gibbs, stabilește variația unui sistem cu P faze și C componente. Această lege se demonstrează cu ajutorul următoarei reguli matematice: într-un sistem de ecuații, numărul de variabile independente este egal cu numărul total de variabile minus numărul de ecuații. Într-un sistem cu C componente și P faze, compoziția fiecărei faze este definită prin $(C - 1)$ parametrii de concentrație (concentrațiile sunt legate între ele prin relația $\sum x_i = 1$).

Pentru cele P faze, numărul parametrilor este:

$$P(C - 1) + 2(T \text{ și } P) \quad (16.1)$$

Numărul de ecuații (condiții de echilibru) care se pot stabili într-un sistem cu C componente și P faze, se obține ținând seama că la echilibru potențialul chimic

al unui component trebuie să fie același în toate fazele adică $\Delta\mu_i = 0$, deci:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)}; \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(3)}; \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(4)}; \quad \dots; \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(p)}; \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)}; \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(3)}; \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(4)}; \quad \dots; \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(p)}; \\ &\vdots \\ \mu_c^{(1)} &= \mu_c^{(2)}; \quad \mu_c^{(1)} = \mu_c^{(3)}; \quad \mu_c^{(1)} = \mu_c^{(4)}; \quad \dots; \quad \mu_c^{(1)} = \mu_c^{(p)}; \end{aligned} \tag{16.2}$$

(indicele inferior se referă la componenți, iar cel superior la faze).

Deci numărul ecuațiilor este:

$$C(P - 1) \tag{16.3}$$

Conform regulii matematice enunțate mai sus, numărul variabilelor independente se obține prin scăderea numărului de ecuații (16.3) din numărul total de variabile (16.1), rezultând regula (legea) fazelor:

$$\begin{aligned} F &= P(C - 1) + 2 - C(P - 1) \\ &= C - P + 2 \Rightarrow \\ F &= C - P + 2 \end{aligned} \tag{16.4}$$

Cifra 2 reprezintă numărul variabilelor în afară de compoziție, care în termodinamica fenomenologică sunt P și T .

Numărul maxim de faze care pot exista în echilibru se obține când $F = 0$, adică:

$$\begin{aligned} C - P + 2 &= 0 \\ &\text{sau} \\ P_{\max} &= C + 2 \end{aligned} \tag{16.5}$$

Legea fazelor s-a dedus în ipoteza în care fiecare component poate trece liber dintr-o fază în alta. Ea nu se aplică atunci când nu se respectă această condiție, de exemplu în sisteme conținând soluții separate, prin membrane semipermeabile.

Studiul echilibrelor eterogene se face cu ajutorul diagramelor de echilibru denumite și diagrame de fază.

16.2 Diagrame de echilibru ale sistemelor mono-componente

16.2.1 Punctul triplu al apei

Echilibrele de fază se pot reprezenta în diagrame în care fiecare punct caracterizează o stare a sistemului.

Din egalitatea potențialelor chimice în cele trei faze posibile (solid, lichid, vapori) rezultă că existența lor simultană nu poate fi posibilă decât la o anumită temperatură și presiune, punctul triplu O (16.1).

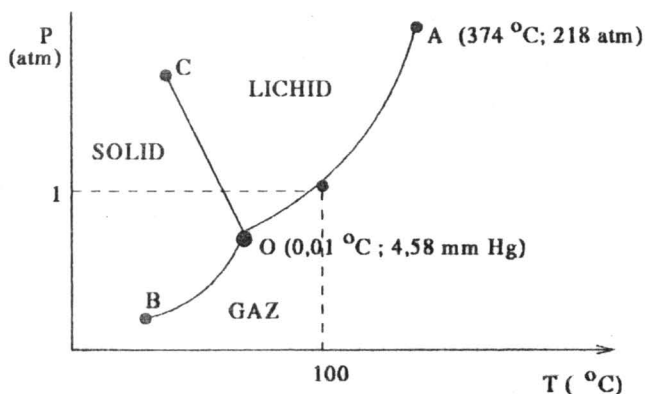


Figura 16.1 Punctul triplu al apei

În figura (16.1) este reprezentată diagrama simplificată a apei. Curbele OA , OB , și OC împart diagrama de echilibru în trei domenii corespunzătoare celor trei stări de agregare: solid, lichid și vapori. Curba OB redă echilibrul între faza de vapori și cea solidă a apei. Curba echilibrului lichid-vapori este OA , iar echilibrul de topire-solidificare este reprezentat de curba OC . Cele trei curbe se intersectează în punctul triplu O , punct în care sistemul este invariant. Acest punct este deci locul geometric al punctelor care corespund sistemului monovariant.

Pentru toate punctele cuprinse în cele trei domenii sistemul este monofazic bivariant. În aceste domenii se poate deci modifica arbitrar atât temperatura cât și presiunea fără să apară o nouă fază.

Punctele situate pe curbele OA , OB , și OC sunt bifazice și sistemul este monovariant, adică în aceste cazuri se poate modifica arbitrar numai un singur parametru,

fie temperatura, fie presiunea. Dacă se modifică arbitrar ambii parametri una din faze va dispărea.

Pentru curba de vaporizare OA , punctul A este punctul final al curbei lichid-vapori, este punctul critic al apei ($374^{\circ}C$; 218mm Hg). La temperaturi mai mari de $374^{\circ}C$ nici o presiune nu mai poate transforma vaporii de apă în lichid.

Celelalte două curbe corespunzătoare celorlalte echilibre sunt nelimitate. De exemplu, deși curba de topire a fost determinată experimental până la presiuni foarte mari, nu s-a observat existența unui punct critic de topire.

Coordonatele punctului triplu al apei sunt: $T = 273,16\text{ K}$ și $P = 4,58\text{mm Hg}$.

16.2.2 Ordinul transformărilor de fază

Transformările dintr-o stare de agregare în alta și transformările polimorfe sunt transformări de ordinul I. Transformările speciale ca trecerea de la feromagnetism la paramagnetism, de la conducție normală la supraconductibilitate sunt transformări de ordinul II.

Ordinul transformării de fază este dat de ordinul derivatei variației entalpiei libere ΔG , care prezintă discontinuități la punctul de transformare, iar toate derivatele care o preced sunt continue.

Transformările de fază sunt tratate ca echilibre termodinamice în sisteme închise, deoarece în timpul transformării masa totală rămâne constantă și există numai transfer de masă dintr-o fază în cealaltă. Ținând seama de relațiile:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \text{ și } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V$$

rezultă că la transformările de ordinul I vor fi variații de entropie și de volum, iar aceste variații presupun un schimb de căldură cu exteriorul, entalpia de transformare $\Delta^{\text{tr}}H$. Transformările de ordinul II au loc fără variații de entropie și de volum.

16.2.3 Echilibre fizice în sisteme monocomponente Ecuația Clausius Clapeyron

La o transformare de ordinul I, (trecerea de la o stare de agregare la alta), potențialele termodinamice în cele două faze aflate în echilibru sunt identice.

Astfel potențialele termodinamice ale unui component C , în diferite faze aflate în echilibru sunt egale între ele la valori stabilite ale parametrilor de stare. Pentru echilibrul:



se poate scrie:

$$dG^\alpha = dG^\beta \quad (16.6)$$

Substituind variațiile elementare ale potențialelor termodinamice, egalitatea (16.6) se poate scrie:

$$V^\alpha dP - S^\alpha dT = V^\beta dP - S^\beta dT \quad (16.7)$$

sau

$$(V^\beta - V^\alpha)dP = (S^\beta - S^\alpha)dT \quad (16.8)$$

ceea ce se mai poate scrie sub forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} = \frac{\Delta^{tr}S}{\Delta^{tr}V} \quad (16.9)$$

în care $\Delta^{tr}S$ este variația molară a entropiei la transferul componentului C din faza α în faza β , iar $\Delta^{tr}V$ este variația volumului în aceeași transformare. Substituind expresia lui $\Delta^{tr}S$ cu raportul dintre căldura latentă de transformare și temperatură, relația (16.9) devine:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta^{tr}H}{T\Delta^{tr}V} \quad (16.10)$$

Această relație este ecuația diferențială a curbelor $P = P(T)$ din diagramele de echilibru, indiferent de natura fazelor în echilibru și este cunoscută sub numele de ecuația *Clausius-Clapeyron*.

Ecuația Clausius-Clapeyron permite calculul pantelor $\frac{dP}{dT}$ ale curbelor de topire din diagramele de echilibru. Aceste pante sunt în general foarte mari, deoarece variația de volum la topire este foarte mică.

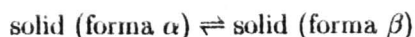
Variația temperaturii de topire cu presiunea (dT/dP) se poate exprima prin ecuația Clausius-Clapeyron inversată:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_l - V_s)}{\Delta^t H} \quad (16.11)$$

Cum $V_l > V_s$ (volumul crește la topire) și $\Delta^t H$ este întotdeauna pozitivă, rezultă că pentru majoritatea substanțelor temperatura de topire crește cu creșterea presiunii.

16.2.4 Transformări polimorfe. Implicații terapeutice

Transformările polimorfe solid-solid reprezintă tot transformări între faze condensate ca și echilibrele solid-lichid și au loc de asemenea cu variații mici de volum la temperatura de transformare. Pentru echilibrul:



se aplică relația (16.11) în forma:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_\beta - V_\alpha)}{\Delta^{\text{tr}} H} \quad (16.12)$$

Forma α este stabilă la temperatură mai mică decât T_{tr} , iar forma β este stabilă la temperaturi mai mari decât T_{tr} . În acest caz entalpia de transformare este întotdeauna pozitivă și nu depășește în general valoarea de 1-2 kcal/mol.

Transformările polimorfe au o importanță deosebită în industria farmaceutică.

Postulatul unanim admis, până nu demult, potrivit căruia totalitatea principiilor active conținute într-o formă farmaceutică sunt disponibile organismului căruia i se administrează, a fost infirmat de numeroase observații clinice și date experimentale. În literatura de specialitate sunt descrise numeroase exemple de preparate medicamentoase de aceeași natură sau foarte apropiate, conținând cantități identice ale aceleiași substanțe active, caracterizate prin aceiași parametri fizico-chimici corespunzători farmacopeelor, administrate pe aceeași cale, în aceleași doze, care nu exercită obligatoriu aceleași efecte terapeutice.

Cu alte cuvinte medicamente chimic și galenic echivalente nu oferă neapărat o echivalență biologică sau o echivalență terapeutică. Diferența de biodisponibilitate responsabilă de efecte terapeutice diferite, a aceluiași preparat galenic, sau a unor preparate galenice foarte apropiate, conținând aceeași doză de principii active, este astăzi unanim admisă. Aceste constatări au dus la revizuirea concepțiilor general recunoscute până nu demult în legătură cu controlul calității medicamentelor care pe lângă condițiile de identitate și puritate cerute de farmacopee, trebuie completate cu probe care să garanteze o echivalență biologică constantă și reproductibilă a tratamentului medicamentos, adică o disponibilitate fiziologică reală a principiilor active absorbite.

Printre factorii susceptibili de a modifica biodisponibilitatea medicamentelor, un loc important îl prezintă forma cristalină a principiului activ. Așa cum se știe

aceeași substanță chimică poate prezenta structuri cristaline diferite, proprietate denumită, *polimorfism*.

Această proprietate este frecvent întâlnită la medicamente. Astfel, de exemplu procentul polimorfismului este întâlnit în clasa hormonilor steroizi în proporție de 67%, la derivații barbitunici 63%, la sulfamide 40%, etc. Aproape 36% din substanțele medicamentoase organice oficinale în farmacopeea europeană prezintă fenomenul de polimorfism.

În elaborarea formelor galenice cunoașterea temperaturii de tranziție permite precizarea stabilității și a ușurinței de absorbție a substanțelor medicamentoase încorporate care crește cu entalpia.

În sinteza medicamentelor există preocuparea preponderentă de a obține forme metastabile care au eficacitate curativă sporită. O tranziție polimorfă poate avea loc într-un interval de timp scurt sau mai îndelungat, sau poate să fie incompletă în funcție de tipul cristalului, de defectele de rețea, condițiile de păstrare, etc. Transformarea treptată a formei metastabile a unei substanțe medicamentoase într-o formă stabilă poate fi însoțită de o variație a eficacității ei terapeutice, a modului de condiționare sau păstrare. În unele cazuri este posibil ca o formă polimorfă termodinamic metastabilă a unei substanțe medicamentoase să fie practic stabilă din punct de vedere al cineticii tranziției, datorită vitezei extrem de lente a modificării structurii cristaline sau a unei perioade de inducție foarte lungi. În aceste cazuri raportul dintre viteza de absorbție și biodisponibilitatea polimorfului metastabil este crescut comparativ cu polimorful stabil termodinamic. Practic este dificil să se stabilească cu anticipație dacă tranzițiile polimorfe pot avea loc în timpul sau după procesul de fabricație. Din această cauză cunoașterea temperaturii de tranziție și a căldurii de tranziție capătă o importanță cu totul deosebită atât în ceea ce privește controlul de fabricație cât și a tehnicii de obținere a formelor farmaceutice adecvate.

Transformările polimorfe pot fi *enantiotrope* sau *monotrope*. Primele reprezintă trecerea ireversibilă a unui compus între două modificări ale sale, fără a-și schimba starea de agregare, fiecare modificare având intervalul propriu de stabilitate.

Transformările monotrope sunt transformări ireversibile de la o formă instabilă, la una stabilă a substanței polimorfe în stare solidă. La orice temperatură o singură formă este stabilă, cealaltă fiind instabilă. Modificația polimorfă cea mai stabilă

se notează în mod convențional cu I, α sau A urmat de II, β sau B ...

Spre exemplificare se poate considera cazul unei cunoscute sulfamide, *sulfatia zolul*, care se prezintă în două forme polimorfe α și β . Pentru tranziția:



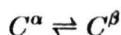
s-a dedus temperatura de tranziție, $T_{tr} = 102,7^{\circ}\text{C}$, și entalpia de tranziție, $\Delta^{\text{tr}} H = 1,7 \text{ kcal/mol}$.

Kuroda a urmărit relația între tranzitul și absorbția gastrointestinală a celor două forme polimorfe, α și β . Administrate sub formă de suspensie per oral și intraduodenal la iepuri, s-a observat o eficacitate terapeutică superioară la polimorful β , față de cel α , concretizată prin concentrația serică superioară.

16.3 Legea de distribuție Nernst

Dacă într-un sistem bifazic, format din două lichide nemiscibile sau parțial miscibile se adaugă o a treia substanță solubilă în ambele faze, atunci după atingerea echilibrului aceasta se repartizează între cei doi solvenți în proporții determinate. Repartizarea corpului între cei doi solvenți se face după legea de distribuție Nernst, care spune: raportul concentrațiilor unui component repartizat între două faze este constant la temperatură și presiune date.

Considerând componentul C, distribuit între doi solvenți nemiscibili între ei reprezentați de fazele α și β se stabilește următorul echilibru eterogen:



În cele două faze potențialul chimic al componentului C are expresiile:

$$\mu_c^{\alpha} = \mu_c^{\circ\alpha}(T, P) + RT \ln x_c^{\alpha} \gamma_c^{\alpha} \quad (16.13)$$

și

$$\mu_c^{\beta} = \mu_c^{\circ\beta}(T, P) + RT \ln x_c^{\beta} \gamma_c^{\beta} \quad (16.14)$$

Impunând condiția de echilibru:

$$\Delta\mu = \mu_c^{\beta} - \mu_c^{\alpha} = 0$$

se obține:

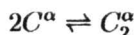
$$\frac{\gamma_c^\beta x_c^\beta}{\gamma_c^\alpha x_c^\alpha} = \exp\left(-\frac{\mu_c^{\bullet\beta} - \mu_c^{\bullet\alpha}}{RT}\right) = K_{T,P} \quad (16.15)$$

K se numește *constantă de distribuție Nernst*.

În soluții perfect și diluate ideale, expresia constantei de distribuție se simplifică:

$$\frac{x_c^\beta}{x_c^\alpha} = K_{T,P}^{id} \quad (16.16)$$

Dacă intervin asocieri sau disocieri, constanta de distribuție Nernst reflectă acest lucru. De exemplu dacă compusul C este dimerizat în faza α și în faza β rămâne monomer se ține seama și de echilibrul de dimerizare:



pentru care constanta de echilibru este:

$$K_x = \frac{x_{c_2}^\alpha}{(x_c^\alpha)^2} \quad (16.17)$$

Cu relația (16.17) constanta Nernst (16.16) devine:

$$K_{T,P}^{id} = \frac{x_c^\beta \cdot (K_x)^{\frac{1}{2}}}{(x_{c_2}^\alpha)^{\frac{1}{2}}} \quad (16.18)$$

Fenomenul de distribuție are aplicații importante în practică la separarea prin extracție cu solvenți.

Constanta de distribuție Nernst variază cu temperatura și presiunea, astfel:

$$d \ln K = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\mu_c^{\bullet\beta} - \mu_c^{\bullet\alpha}}{RT} \right) dT + \frac{\partial}{\partial P} \left(-\frac{\mu_c^{\bullet\beta} - \mu_c^{\bullet\alpha}}{RT} \right) dP \quad (16.19)$$

sau ținând seama de expresiile derivatelor deja cunoscute de la potențialul chimic:

$$d \ln K = \frac{\overline{H}_c^{\bullet\beta} - \overline{H}_c^{\bullet\alpha}}{RT^2} dT - \frac{\overline{V}_c^{\bullet\beta} - \overline{V}_c^{\bullet\alpha}}{RT} dP \quad (16.20)$$

în care:

$$\overline{H}_c^{\bullet\beta} - \overline{H}_c^{\bullet\alpha} = \Delta H$$

este căldura molară de transfer a componentului C din faza α în faza β iar:

$$\overline{V}_c^{\bullet\beta} - \overline{V}_c^{\bullet\alpha} = \Delta V$$

este variația stoichiometrică de volum în același proces de transfer. Cu aceste notații ecuația (16.20) devine:

$$d \ln K = \frac{\Delta H}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dP \quad (16.21)$$

Prin integrare se obține:

$$\ln K = \ln K^o + \int_{T^o}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT - \int_{P^o}^P \frac{\Delta V}{RT} dP \quad (16.22)$$

16.4 Echilibre izoterme lichid-văpori în sisteme cu doi componenți miscibili în orice proporție

16.4.1 Legea lui Raoult

Comportarea soluțiilor ideale și diluate ideale este guvernată de legi simple.

Legea lui Raoult stabilește că presiunea de vapori a unui component al unei soluții perfecte sau diluate ideale este egală cu produsul dintre fracția sa molară și presiunea de vapori ca lichid pur, la aceeași temperatură. Echilibrul este:

$$(C_1 + C_2)^l \rightleftharpoons C_1^g$$

Componentul C_2 al soluției (dizolvatul) este nevolatil, astfel că în faza de gaz se regăsește numai componentul C_1 (solventul).

La echilibrul dintre faze există relația:

$$\mu_1^l = \mu_1^g \quad (16.23)$$

$$\text{sau} \quad \mu_1^o + RT \ln x_1 = \mu_1^* + RT \ln P_1 \quad (16.24)$$

$$\text{sau încă} \quad \frac{\mu_1^o - \mu_1^*}{RT} + \ln x_1 = \ln P_1 \quad (16.25)$$

Ținând seama de expresia constantei de distribuție Nernst (16.15) se poate scrie:

$$\ln K_1 + \ln x_1 = \ln P_1 \quad (16.26)$$

$$\text{sau} \quad K_1 x_1 = P_1 \quad (16.27)$$

În cazul soluțiilor foarte diluate: $x_1 \rightarrow 1$ și deci $K_1 = P_1^\circ$, astfel că ecuația (16.27) devine:

$$P_1^\circ x_1 = P_1 \quad (16.28)$$

și reprezintă legea lui Raoult care prevede deci că presiunea de vapori a unui component dintr-o soluție perfectă este proporțională cu fracția sa molară. Ecuația (16.28) se poate da și sub forma:

$$P_1^\circ(1 - x_2) = P_1 \quad (16.29)$$

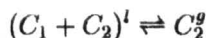
$$\text{sau} \quad \frac{P_1^\circ - P_1}{P_1^\circ} = x_2 \quad (16.30)$$

$$\text{sau încă:} \quad \frac{\Delta P}{P_1^\circ} = x_2 \quad (16.31)$$

Potrivit formulării (16.30) într-o soluție perfectă scăderea relativă a presiunii de vapori a solventului este egală cu fracția molară a substanței dizolvate.

16.4.2 Legea lui Henry

Legea lui Henry se referă la echilibrul de fază izoterm în care dizolvatul este mult mai volatil decât solventul:



Acest echilibru se referă la dizolvarea gazelor în lichide. Constanta de distribuție pentru acest caz ideal este:

$$K = \frac{x_2^g}{x_2^l} = \frac{1}{x_2^l} \quad (16.32)$$

Prin logaritizarea acestei ecuații se poate scrie:

$$\ln K = -\ln x_2^l \quad (16.33)$$

Ținând seama de ecuația (16.22) pentru condiții izoterme se poate scrie:

$$-\int_{P_2^\circ}^P \frac{dP}{P} = -\ln x_2^l \quad (16.34)$$

$$\text{sau} \quad \ln \frac{P_2^\circ}{P} = -\ln x_2^l \quad (16.35)$$

Prelucrând egalitatea (16.35) se obține legea lui Henry:

$$P = P_2^o x_2^l \quad (16.36)$$

$$\text{sau } P = K_H x_2^l \quad (16.37)$$

P este presiunea de vapori a soluției la temperatura de lucru, iar P_2^o este presiunea de vapori a gazului în stare pură în ipoteza existenței sale ca lichid. P_2^o este o mărime de extrapolare, caracteristică unui corp dat și este cunoscută sub denumirea de constanta lui Henry, K_H .

Legea lui Henry, ecuațiile (16.36) sau (16.37) arată că presiunea parțială a unui gaz în echilibru cu soluția formată prin dizolvarea sa într-un lichid, este proporțională cu concentrația gazului dizolvat.

Dacă fazele coexistente la echilibru sunt neideale se operează cu fugacitatea gazului, f_2 , și cu activitatea sa în soluție a_2^l . (a_2^l este utilă numai pentru solubilități mai mari ale gazelor în lichid).

Legea lui Henry este aplicată frecvent la calculul solubilităților gazelor în lichide, constanta Henry fiind tabelată pentru diverși solvenți.

Între legea lui Raoult și legea lui Henry există o corespondență: în soluții diluate, dacă dizolvatul se supune legii lui Henry, în mod necesar solventul respectă legea lui Raoult.

Domeniile în care se aplică legile lui Henry și Raoult sunt prezentate în figura 16.2.

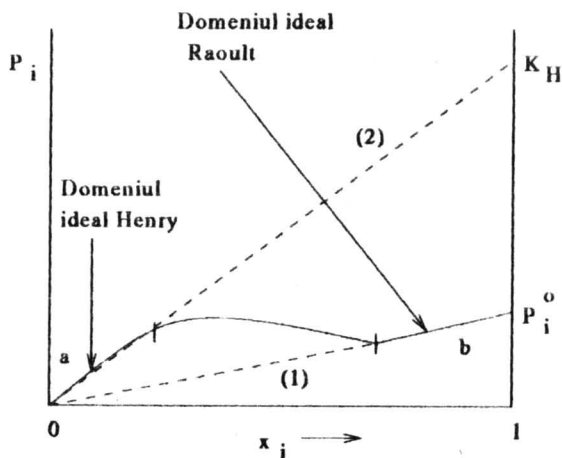


Figura 16.2 Domeniile unde se respecta legea lui Raoult și legea lui Henry

Dreapta punctată (1) reprezintă presiunea de vapori ideală a unui component i dintr-o soluție descrisă de legea lui Raoult:

$$P_i = P_i^o x_i \quad (16.38)$$

Linia plină reprezintă presiunea de vapori reală, care în acest caz are abateri de la legea lui Raoult. În general, aceste abateri, pozitive sau negative cresc cu scăderea fracției molare x_i , dar există întotdeauna un domeniu de aplicabilitate a legii lui Raoult, respectiv $x_i \rightarrow 1$.

La diluții foarte mari, când $x_i \rightarrow 0$, există un alt domeniu de dependență liniară a presiunii de vapori în funcție de x_i , exprimată de legea lui Henry:

$$P_i = K_H x_i \quad (16.39)$$

De remarcat că cele două constante de proporționalitate din ecuațiile (16.38) și (16.39) (legea lui Raoult și legea lui Henry) au semnificații diferite: în legea lui Raoult P_i^o , are semnificație fizică, fiind presiunea de vapori a componentului i în stare pură, pe când K_H , este o presiune de vapori ipotetică, rezultată din extrapolarea la $x_i = 1$ a ecuației Henry (linie punctată (2)). Evident dacă pentru componentul i se aplică legea lui Raoult în tot intervalul de concentrații, atunci $K_H = P_i^o$, și ecuațiile (16.38) și (16.39) devin identice.

Domeniile reale de aplicare ale celor două legi: Raoult și Henry sunt evidențiate în figura 16.2: domeniul Henry este evidențiat prin segmentul a , iar domeniul Raoult prin segmentul b .

16.5 Echilibre izobare lichid-vapori în sisteme cu doi componenți miscibili în orice proporție

16.5.1 Distilarea izobară. Ecuațiile Van Laar

Dacă componenții unei soluții binare, miscibili în orice proporție, sunt volatili se stabilește echilibrul:

$$(C_1 + C_2)^l \rightleftharpoons (C_1 + C_2)^g$$

Acest echilibru în condiții izobare, pentru faze cu comportare ideală, se poate trata considerând vaporizarea independentă a solventului și a dizolvatului.

Constantele de distribuție Nernst pentru cei doi componenți sunt:

$$K_1 = \frac{x_1^g}{x_1^l} = \frac{1 - x_2^g}{1 - x_2^l} \quad (16.40)$$

$$\text{și } K_2 = \frac{x_2^g}{x_2^l} \quad (16.41)$$

Prin logaritizarea acestor ecuații și ținând seama de relația (16.22) în condiții izobare se obțin egalitățile:

$$\ln K_1 = \ln \frac{1 - x_2^g}{1 - x_2^l} = \int_{T_1^o}^T \frac{\Delta^v H_1^o}{RT^2} dT \quad (16.42)$$

$$\ln K_2 = \ln \frac{x_2^g}{x_2^l} = \int_{T_2^o}^T \frac{\Delta^v H_2^o}{RT^2} dT \quad (16.43)$$

unde:

- T_1^o și T_2^o sunt temperaturile de fierbere ale componenților puri
- $\Delta^v H_1^o$ și $\Delta^v H_2^o$ sunt entalpiile molare de vaporizare ale componenților puri

($\ln(K_1)_o$ și $\ln(K_2)_o$ din relația (16.22) se anulează, deoarece $(K_1)_o$ și $(K_2)_o$ au semnificația unor constante de distribuții egale cu unitatea.)

Prin rezolvarea integralelor din ecuațiile (16.42) și (16.43) se obțin relațiile:

$$\ln \frac{1 - x_2^g}{1 - x_2^l} = \frac{\Delta^v H_1^o}{R} \left(\frac{1}{T_1^o} - \frac{1}{T} \right) = \lambda_1 \quad (16.44)$$

$$\text{și } \ln \frac{x_2^g}{x_2^l} = \frac{\Delta^v H_2^o}{R} \left(\frac{1}{T_2^o} - \frac{1}{T} \right) = -\lambda_2 \quad (16.45)$$

unde λ_1 și λ_2 sunt simboluri pentru prescurtarea funcțiilor de temperatură din membrul II al ecuațiilor (16.44) și (16.45). Astfel se poate scrie:

$$\frac{1 - x_2^g}{1 - x_2^l} = e^{\lambda_1} \quad (16.46)$$

$$\text{și } \frac{x_2^g}{x_2^l} = e^{-\lambda_2} \quad (16.47)$$

Aceste ecuații formează un sistem de două ecuații cu două necunoscute, x_2^l și x_2^g . Prin rezolvare se obțin:

$$\text{- curba lichidului: } x_2^l = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{\lambda_2}} \quad (16.48)$$

$$\text{- curba vaporilor: } x_2^g = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} - 1} \quad (16.49)$$

Ecuțiile (16.48) și (16.49) sunt cunoscute sub numele de ecuațiile van Laar pentru sisteme ideale. Din ecuațiile (16.48) și (16.49) rezultă poziția reciprocă a curbelor de fierbere și de condensare, în reprezentarea, temperatură-compoziție.

Astfel relația (16.45) se mai poate scrie sub forma:

$$\frac{x_2^g}{x_2^l} = e^{-\lambda_2} = \exp \left[\frac{\Delta^v H_2^o}{R} \left(\frac{1}{T_2^o} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (16.50)$$

Temperatura variază monotom între temperaturile de fierbere ale componentilor puri. Astfel în cazul în care: $T_2^o < T < T_1^o$ rezultă:

$$\frac{1}{T_2^o} > \frac{1}{T} \text{ sau } \frac{1}{T_2^o} - \frac{1}{T} > 0 \quad (16.51)$$

Cum și $\Delta^v H_2^o > 0$ și ținând seama de semnificația atribuită lui λ_2 rezultă:

$$\begin{aligned} \frac{x_2^g}{x_2^l} &= e^{-\lambda_2} > 1 \\ \text{sau } x_2^g &> x_2^l \end{aligned} \quad (16.52)$$

ceea ce înseamnă că la o temperatură dată fracția molară a lichidului este inferioară fracției molare a gazului.

Curba de distilare izobară este prezentată în figura 16.3. Curba de fierbere (L) delimitează faza lichidă bicomponentă de sistemul bifazic, iar curba de condensare (V) reprezintă curba de echilibru între acest sistem bifazic și faza de vapori. În zonele caracterizate de prezența unei singure faze, varianța sistemului, în condiții izobare, este dată de legea fazelor, $F = 2 - 1 + 1 = 2$, putându-se varia simultan, fără modificarea stării sistemului, atât temperatura cât și compoziția. Pe curbele de echilibru, (L) și (V) unde există 2 faze varianța se reduce la 1, astfel că nu se poate modifica arbitrar decât fie temperatura, fie compoziția. Modificarea unui parametru atrage după sine și modificarea celui de-al doilea, pentru menținerea echilibrului între faze. Între cele două curba sistemul este monovariant.

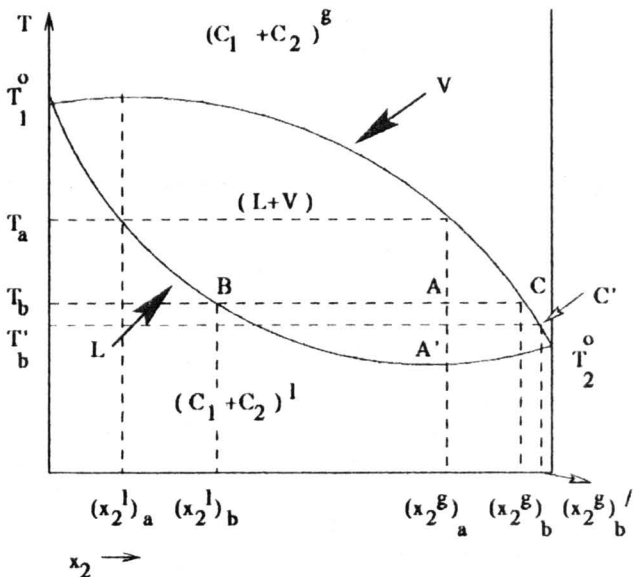


Figura 16.3 Curba de distilare izobara

Figura 16.3 reprezintă cazul considerat $T_1^o > T_2^o$, dar reprezentarea se poate face și pentru cazul $T_2^o > T_1^o$.

La o temperatură dată se observă că faza lichidă este mai bogată în componentul mai puțin volatil (cu temperatură de fierbere mai mare), iar faza gazoasă este mai bogată în componentul mai volatil (cu temperatura de fierbere mai mică). Deci este evident că la echilibrul dintre faza lichidă și faza de vapori se poate realiza separarea componentelor amestecului.

Astfel prin diagrama figurată (fig. 16.3) se fundamentează procesele de *distilare* și *rectificare*. Astfel dacă se consideră de exemplu un lichid cu compoziția $(x_2^l)_a$ care fierbe la temperatura T_a , compoziția vaporilor în echilibru cu lichidul este $(x_2^g)_a$. Vaporii cu această compoziție sunt parțial condensati, cedându-se căldură refrigerentului cu reflux. Prin răcire, temperatura vaporilor scade, de exemplu la temperatura T_b , corespunzând pe diagramă punctului A, aflat în domeniul eterogen bifazic, astfel că vaporii se separă în două faze: faza lichidă cu compoziția $(x_2^l)_b$ și faza de gaz cu compoziția $(x_2^g)_b$.

Lichidul este readus prin reflux în fierbător, iar vaporii se condensează în condensator și se obțin sub formă de distilat, mai bogat în componentul mai volatil decât faza lichidă inițială.

Cantitatea de vapori care părăsește în prima operație fierbătorul se distribuie între reflux și distilat în proporție:

$$\frac{g_{\text{reflux}}}{g_{\text{distilat}}} = \frac{AC}{AB}$$

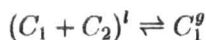
Separarea componentelor este cu atât mai completă (compoziția distilatului este cu atât mai apropiată de a componentului cu volatilitate mai mare), cu cât cantitatea relativă de reflux este mai mare. Un raport de reflux mai mare se poate realiza printr-o răcire mai puternică în deflegmator, ajungându-se pe curba de echilibru în punctul A' . Unei temperaturi mai joase T'_b îi corespunde o fracție molară mai mare pentru componentul mai volatil în distilat, $(X_2^g)'_b$

Deflegmarea, examinată prin curbele de echilibru lichid-vapori, este o aplicație a rectificării, care se bazează pe principiul: printr-un contact în contracurent între un flux de vapori și un flux de lichid care nu sunt în echilibru, se realizează o suprafață mare de contact între aceste faze. În urma acestui proces vaporii se îmbogățesc în componentul mai volatil, iar lichidul în componentul mai puțin volatil.

Aplicând acest principiu în coloane de rectificare cu talere se poate realiza o separare bună a componentelor. Din diagrama de fierbere a unui amestec de rectificat se poate determina numărul teoretic de talere necesar obținerii unui amestec cu o anumită compoziție (amestecul având inițial o altă compoziție). Fiecare teler, pe care se realizează un echilibru lichid-vapori corespunde unei orizontale pe diagrama de fază lichid-vapori (numărul de talere este egal, teoretic cu treptele orizontale care se pot trasa între compoziția amestecului inițial lichid și compoziția amestecului final).

16.5.2 Ebulliometrie în soluții ideale

Se consideră un echilibru de fază reprezentat prin:



în care soluția formată dintr-un solvent volatil și o substanță dizolvată nevolatilă, are o comportare ideală (perfectă sau diluată ideală). Pentru acest echilibru, con-

stanta de distribuție Nernst este:

$$K_1 = \frac{x_1^g}{x_1^l} = \frac{1}{x_1^l} = \frac{1}{\frac{n_1^l}{n_1^l + n_2^l}} = 1 + \frac{n_2^l}{n_1^l} \quad (16.53)$$

Pentru o soluție foarte diluată $n_1^l \gg \gg n_2^l$ astfel că ecuația (16.53) se mai poate scrie:

$$K_1 = 1 + \frac{n_2^l}{n_1^l + n_2^l} = 1 + x_2^l \quad (16.54)$$

Prin logaritmare se obține:

$$\ln K_1 = \ln(1 + x_2^l) \quad (16.55)$$

cum $x_2^l \ll \ll 1$, se poate folosi aproximația:

$$\lim_{x_2^l \rightarrow 0} [\ln(1 + x_2^l)] \approx x_2^l$$

și relația (16.55) devine:

$$\ln K_1 = x_2^l \quad (16.56)$$

Ținând seama de ecuația (16.22), în condiții izobare se poate scrie egalitatea:

$$x_2^l = \int_{T_1^o}^T \frac{\Delta^v H_1^o}{RT^2} dT \quad (16.57)$$

($\ln K_0$ se anulează din considerente deja arătate)

Rezolvând integrala se obține:

$$x_2^l = \frac{\Delta^v H_1^o}{R} \left(\frac{T - T_1^o}{T_1 T_1^o} \right) \quad (16.58)$$

în care:

- T_1^o este temperatura de fierbere a solventului pur
- T este punctul de fierbere al soluției diluate.
- $\Delta^v H_1^o$ căldura molară de vaporizare a solventului pur.

$T - T_1^{\circ} = \Delta T = v_2$ reprezintă efectul ebulioscopic izobar sau creșterea punctului de fierbere al soluției față de solvent. Semnul pozitiv al diferenței $T - T_1^{\circ}$ determinat experimental rezultă și din examinarea mărimilor în raport cu care se definește, adică din: $x_2^l > 0$; $\Delta^v H_1^{\circ} > 0$ rezultă că $T - T_1^{\circ} > 0$ ($T > T_1^{\circ}$).

Ecuția (16.58) se mai poate scrie deci astfel:

$$x_2^l = \frac{\Delta^v H_1^{\circ}}{R} \cdot \frac{v_e}{T T_1^{\circ}} = \frac{\Delta^v H_1^{\circ} \cdot v_e}{R T_1^{\circ} (T_1^{\circ} + v_e)} = \frac{\Delta^v H_1^{\circ} \cdot v_e}{R (T_1^{\circ})^2 \left(1 + \frac{v_e}{T_1^{\circ}}\right)}$$

Cum $v_e \ll T_1^{\circ}$ rezultă:

$$x_2^l = \frac{\Delta^v H v_e}{R (T_1^{\circ})^2} \quad (16.59)$$

iar efectul ebulioscopic este:

$$v_e = \frac{R (T_1^{\circ})^2}{\Delta^v H_1^{\circ}} x_2^l \quad (16.60)$$

Unde:

$$x_2^l = \frac{n_2^l}{n_1^l + n_2^l} = \frac{m}{\frac{1000}{M_1} + m} \quad (16.61)$$

unde m este molaritatea soluției.

Pentru soluții foarte diluate relația (16.61) se poate aproxima la:

$$x_2^l = \frac{m M_1}{1000} \quad (16.62)$$

Introducând ecuația (16.62) în (16.60) duce pentru soluțiile diluate la expresia:

$$v_e = \frac{R (T_1^{\circ})^2}{\Delta^v H_1^{\circ}} \cdot \frac{m M_1}{1000} = \frac{R (T_1^{\circ})^2}{1000 \cdot \frac{\Delta^v H_1^{\circ}}{M_1}} m \quad (16.63)$$

$$K_e = \frac{R (T_1^{\circ})^2}{1000 \frac{\Delta^v H_1^{\circ}}{M_1}} \quad (16.64)$$

Ecuția (16.64) definește constanta ebulioscopică, definită exclusiv prin mărimi ale solventului și reprezintă ridicarea punctului de fierbere al unei soluții molare, față de punctul de fierbere al solventului pur și se exprimă în $grad \cdot mol^{-1}$. Valoarea acestei constante nu depinde de natura substanței dizolvate, ci numai de natura solventului.

Astfel efectul ebulioscopic se mai poate scrie sub forma:

$$v_e = K_e \cdot m \quad (16.65)$$

O aplicație directă a acestei metode este determinarea masei moleculare a substanțelor dizolvate. Astfel dacă în ecuația (16.65) se substituie molaritatea în funcție de masa solventului g_1 , masa dizolvatului g_2 și masa moleculară a dizolvatului M_2 se obține:

$$m = \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot M_2} \quad (16.66)$$

$$\text{și deci } v_e = K_e \cdot \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot M_2} \quad (16.67)$$

$$\text{De unde } M_2 = \frac{K_e g_2 \cdot 1000}{v_e \cdot g_1} \quad (16.68)$$

Dacă soluțiile au comportare neideală fracțiile molare ale componentilor sunt substituie cu activitățile termodinamice.

16.6 Criometrie în sisteme ideale

Criometria stabilește abaterea punctului de solidificare (congelare) a unei soluții față de solventul pur. Echilibrul izobar între faze se poate schematiza astfel:

$$\begin{aligned} (C_1 + C_2)^l &\rightleftharpoons C_1^s \\ \text{sau } (C_1 + C_2)^l &\rightleftharpoons C_2^s \end{aligned} \quad (16.69)$$

Urmând un raționament similar celui prezentat la ebulioscopie se definește efectul crioscopic $T_1^\circ - T = v_{cr}$ care reprezintă scăderea punctului de congelare al soluției față de solvent.

Astfel că se obțin ecuații similare ecuațiilor (16.59), (16.60), (16.63), (16.65) și (16.68) adică:

$$x_2^l = \frac{\Delta^l H_1^\circ}{R} \frac{v_{cr}}{T \cdot T_1^\circ} \quad (16.70)$$

$$x_2^l = \frac{\Delta^l H_1^\circ}{R(T_1^\circ)^2} v_{cr} \quad (16.71)$$

$$v_{cr} = \frac{R(T_1^\circ)^2}{\Delta^l H_1^\circ} x_2^l \quad (16.72)$$

$$\text{sau } v_{cr} = \frac{R(T_1^\circ)^2}{1000 \cdot \frac{\Delta^l H_1^\circ}{M_1}} m \quad (16.73)$$

$$\text{sau încă } v_{cr} = K_c m \quad (16.74)$$

Și evident, din definiția molalității? rezultă pentru masa moleculară a substanței dizolvate:

$$M_2 = \frac{1000g_2K_c}{g_1v_{cr}} \quad (16.75)$$

În relațiile (16.71)-(16.73), $\Delta^t H_1^o$, este entalpia molară de topire a componentului lui C_1 pur (solvent). Pentru soluții neideale se substituie fracțiile molare cu activitățile termodinamice.

16.7 Echilibre lichid-lichid

16.7.1 Presiunea osmotică în sisteme ideale și neideale

Fenomenul de osmoză constă în trecerea spontană a solventului în soluție, atunci când cele două lichide sunt separate de o membrană semipermeabilă. Membrana are proprietatea de a permite numai trecerea solventului nu și a substanțelor dizolvate. Se generează astfel o presiune *osmotică*, definită ca presiunea de exces care trebuie aplicată soluției pentru a preveni trecerea solventului în soluție.

Trecerea unui solvent într-o soluție printr-o membrană semipermeabilă crează o presiune hidrostatică măsurabilă, echilibrată de presiunea osmotică a soluției, π . Înainte de osmoză presiunea externă care acționează asupra sistemului este P , în urma efectului se adaugă presiunea osmotică, π .

Echilibrul izoterm care se stabilește este:

$$C_1^I \rightleftharpoons (C_1 + C_2)^I$$

Legea de distribuție Nernst pentru solvent este:

$$K_1 = x_1^I \quad (16.76)$$

$$\text{sau } \ln K_1 = \ln x_1^I \quad (16.77)$$

sau încă:

$$\ln K_1 = \ln x_1^I = \ln(1 - x_2^I)$$

Pentru soluții foarte diluate, $x_2^I \rightarrow 0$ se poate folosi aproximația:

$$\lim_{x_2^I \rightarrow 0} [\ln(1 - x_2^I)] \approx -x_2^I$$

astfel că ecuația (16.77) devine:

$$\ln K_1 = -x_2^I \quad (16.78)$$

Ținând seama de relația (16.22) în condiții izoterme se poate scrie:

$$\ln K_1 = - \int_P^{P+\pi} \frac{\Delta V}{RT} dP \quad (16.79)$$

unde $\Delta V \approx V_1^I$ (volumul unui mol de solvent). Din ecuațiile (16.78) și (16.79) rezultă:

$$x_2^I = \frac{V_1^I \pi}{RT} \quad (16.80)$$

unde

$$x_2^I = \frac{n_2^I}{n_1^I + n_2^I} \approx n_2^I/n_1^I$$

deoarece: $n_1^I \gg n_2^I$.

Din ecuația (16.80) rezultă:

$$\pi = \frac{RT x_2^I}{V_1^I} = \frac{RT \cdot n_2^I}{V_1^I n_1^I} = RTc \quad (16.81)$$

$$\pi = RTc \quad (16.82)$$

unde $c = \frac{n_2^I}{n_1^I V_1^I}$ este concentrația volumetrică.

Ecuația (16.82) este cunoscută sub numele de ecuația *van't Hoff* pentru soluții diluate, și este similară cu ecuația gazelor perfecte $P = \frac{n}{V} RT$.

În cazul soluțiilor neideale fracțiile molare se înlocuiesc cu activitățile termodinamice, obținându-se expresia:

$$\pi = - \frac{RT}{V_1^I} \ln a_1^I \quad (16.83)$$

Abaterea de la idealitate a unei soluții este pusă în evidență și prin coeficientul osmotică definit ca raportul dintre presiunea osmotică a sistemului neideal și presiunea osmotică a sistemului în ipoteza comportării sale ideale:

$$g = \pi/\pi^{id} \quad (16.84)$$

Ecuația *van't Hoff* are importanță la determinarea maselor moleculare ale substanțelor dizolvate. Astfel concentrația volumetrică c se poate exprima astfel:

$$c = \frac{g_2}{M_2 V}$$

unde

g_2 : masa de substanță dizolvată

V : volumul soluției

M_2 : masa moleculară a substanței dizolvate.

Din ecuația (16.82) rezultă:

$$M_2 = \frac{RTg_2}{\pi V} = \frac{RT}{\pi} c' \quad (16.85)$$

unde c' : $\frac{g}{l}$ este concentrația soluției în grame pe litru, adică $c = c'/M_2$.

16.7.2 Presiunea osmotică în procese fiziologice

Soluții de hemoglobină

Presiunea osmotică ca fenomen, are aplicații bogate în studiul unor procese fiziologice. Ross și colaboratorii [J. Mol Biol 112:437 (1977) și Byopolymers 17:2286 (1978)] au arătat că proprietățile termodinamice pentru soluții de hemoglobină de concentrații 1 – 300 $g \cdot l^{-1}$ (soluții neideale) pot fi estimate din proprietățile proteinelor componente, considerate rigide, de formă cvasisferică și fără interacții între ele. Pentru astfel de particule autorii au propus pentru presiunea osmotică, π , masa moleculară medie aparentă M_{wap} și pentru coeficientul de activitate următoarele ecuații:

$$\pi = \frac{RTc}{M} \left(1 + \sum_{i=2}^7 A_i c^{i-1} \right) \quad (16.86)$$

$$M_{wap} = \frac{M}{1 + \sum_{i=2}^7 B_i c^{i-1}} \quad (16.87)$$

$$\ln \gamma = \sum_{i=2}^7 i^{-1} B_i c^{i-1} \quad (16.88)$$

în care c este concentrația ($g \cdot l^{-1}$), iar A și B sunt funcții de volumul molar specific, V ($cm^3 g^{-1}$) (tabelul 16.1). Atât masa moleculară medie, cât și volumul molar specific se determină pentru fiecare caz în parte.

Cu aceste date s-au calculat activitatea și coeficientul de activitate pentru soluții de hemoglobină de concentrații 20 – 400 $g \cdot l^{-1}$ (tabelul 16.2).

i	A_i	B_i
2	4,00 V	7,00 V
3	10,00 V ²	22,00 V ²
4	18,36 V ³	43,45 V ³
5	28,24 V ⁴	67,74 V ⁴
6	39,53 V ⁵	95,97 V ⁵
7	56,52 V ⁶	158,52 V ⁶

Tabelul 16.1: Coeficienții A_i și B_i din ecuațiile (16.86)-(16.88) determinați de R_{OBS}

$C(g \cdot l^{-1})$	$a(g \cdot l^{-1})$	$\ln \gamma$	$C(g \cdot l^{-1})$	$a(g \cdot l^{-1})$	$\ln \gamma$
20	23,1	0,14	220	2060	2,24
40	53,5	0,29	240	3040	2,54
60	94,6	0,46	260	4580	2,87
80	150	0,63	280	7040	3,22
100	226	0,82	300	11050	3,61
120	330	1,01	320	17800	4,02
140	473	1,22	340	29700	4,47
160	679	1,45	360	51000	4,95
180	973	1,69	380	90200	5,47
200	1410	1,95	400	168000	6,04

Tabelul 16.2: Dependența de concentrație a activității și a coeficientului de activitate pentru hemoglobină

Presiunea coloidosmotică

În afară de membranele semipermeabile, care permit trecerea apei, dar nu și a substanțelor dizolvate există și altele prin care pot trece compușii cu moleculă mică, dar nu și derivații macromoleculari. În acest caz, sărurile pot difuza liber, fără să determine apariția unor deosebiri de presiune.

Pentru macromolecule este valabilă legea osmozei. Întrucât numărul de macromolecule este relativ mic, presiunile care apar sunt mici. De exemplu o soluție de proteină 6%, cu masa moleculară 60000 este doar 1/1000 molară și are o presiune osmotică de numai 0,02555 atm la 37° C. Organismul este însă capabil să exercite presiuni mai mari, exprimând fluidele. În spațiul capilar presiunea arterială este suficient de mare pentru a asigura trecerea lichidului în spațiul interstițial; în porțiunea venoasă a capilarului, presiunea hidrostatică este mult mai coborâtă astfel încât proteinele plasmatică reiau lichide din interstiții.

Pe o inversare a diluției osmotice se bazează și ultrafiltrarea glomerulară: prin presiunea hidrostatică a sistemului vascular, lichidul este împins în spațiul capsulei Browman. Întrucât nu trec și proteinele, se realizează o creștere a concentrației derivaților albuminici.

Osmoza poate să ducă în principiu atât la o creștere a concentrației cât și la o scădere a acesteia. Prima situație este realizată în cazul fenomenelor coloidosmotice, iar cealaltă este determinată de obicei de procese spontane.

Osmoza duce în organism în primul rând la deplasări de lichide între diverse spații. Dacă de exemplu în spațiul interstițial a pătruns o cantitate prea mare de săruri, celulele pierd o parte din apa lor sub acțiunea osmozei, ceea ce determină egalizarea concentrațiilor.

Schimbările de fluid între plasmă și lichidul interstițial care au loc la nivelul capilarelor sunt influențate de:

- presiunea hidrostatică a sângelui în capilare
- permeabilitatea capilară
- diferențele între presiunea osmotică a plasmii sanguine și a lichidului interstițial (date în primul rând de presiunea coloidosmotică)
- drenajul limfatic

- tensiunea din țesuturi

Presiunea hidrostatică a sângelui este de 32mm Hg în ansa arterială a capilarelor și de 12 mmHg în ansa venoasă. La nivelul ansei arteriale presiunea hidrostatică depășește presiunea coloidosmotică a plasmiei (22mm Hg) astfel încât plasma filtrează prin peretele capilar. Capilarele sunt complet permeabile pentru apă și micromolecule, dar au o permeabilitate redusă față de proteinele plasmatică. Această permeabilitate crește în condiții de hipoxie sau sub acțiunea unor toxine. Chiar și în condiții fiziologice o mică cantitate de proteine plasmatică ajunge însă în lichidul interstițial care conține aproximativ $0,1\text{ g}$ proteină la 100 ml (o concentrație mult scăzută față de cea a plasmiei care este $6 - 8\text{g}/100\text{ml}$). La nivelul ansei venoase a capilarelor presiunea coloidosmotică a plasmiei (22mm Hg) depășește presiunea hidrostatică a sângelui din capilare (12mm Hg) astfel încât lichidul trecut în lichidul interstițial se reîntoarce în capilare.

Drenajul limfatic contribuie la resorbția acestui fluid și asigură în special reîntoarea în circulație a proteinelor trecute în lichidul interstițial.

În anumite părți ale corpului, ca de exemplu palmele mâinilor, sau musculatura, lichidul interstițial este supus la o tensiune crescută din cauza aranjamentului spațial al țesutului conjunctiv și astfel acumulările de lichid sunt stânjenite. În schimb, textura laxă a țesutului conjunctiv al pleopelor sau al gleznelor favorizează creșterile de volum ale lichidului interstițial și deci formarea edemelor.

16.8 Proprietăți coligative

Legile limită ale soluțiilor, aplicabile la soluțiile diluate au expresiile:

- legea lui Raoult:

$$\frac{P_1^o - P_1}{P_1^o} = x_2 \quad (16.89)$$

- legea ebulioscopică:

$$v_e = \frac{R(T_1^o)^2 x_2^l}{\Delta^v H_1^o} \quad (16.90)$$

- legea crioscopică:

$$v_{cr} = \frac{R(T_1^o)^2 x_2^l}{\Delta^l H_1^o} \quad (16.91)$$

• legea lui *van't Hoff*:

$$\pi = \frac{RTx_2^l}{V_1^l} \quad (16.92)$$

Se observă că pentru un solvent dat, proprietățile enumerate, denumite *proprietăți coligative*: scăderea relativă a presiunii de vapori, creșterea ebulioscopică, scăderea crioscopică, presiunea osmotică, nu depind de natura substanței dizolvate, ci numai de fracția ei molară.

Aceasta înseamnă că toate soluțiile aceluiași solvent cu diferite substanțe dizolvate în aceeași concentrație, vor avea aceeași presiune de vapori, aceeași temperatură de fierbere și de solidificare, aceeași presiune osmotică.

Prin explicitarea fracției molare x_2^l toate proprietățile coligative se pot corela între ele și se pot calcula una din alta:

$$\frac{P_1^\circ - P_1}{P_1^\circ} = \frac{v_e \Delta^v H_1^\circ}{R(T_1^\circ)^2} = \frac{v_{cr} \Delta^t H_1^\circ}{R(T_1^\circ)^2} = \frac{V_1^l \pi}{RT} = x_2^l$$

Din aceste legi pentru soluții diluate în care așa cum s-a arătat:

$$x_2^l = \frac{n_2^l}{n_1^l + n_2^l} \approx \frac{n_2^l}{n_1^l} = \frac{g_2/M_2}{g_1/M_1}$$

unde g_1, g_2 sunt masele de solvent și de substanță dizolvată, iar M_1, M_2 masele molare pentru solvent și compusul dizolvat, se obțin următoarele relații pentru calculul masei molare a compusului dizolvat:

$$M_2 = \frac{P_1 g_2 M_1}{g_1 (P_1^\circ - P_1)} \quad (16.93)$$

$$M_2 = \frac{K_e \cdot g_2 \cdot 1000}{v_e g_1} \quad (16.94)$$

$$M_2 = \frac{K_{cr} \cdot g_2 \cdot 1000}{v_{cr} g_1} \quad (16.95)$$

$$M_2 = \frac{RT g_2}{\pi V} \quad (16.96)$$

(V este volumul soluției diluate $V \approx \bar{V}_1$)

Aceste relații s-au dedus în ipoteza unei soluții binare în care substanța dizolvată nu suferă asocieri sau disocieri. Deoarece proprietățile coligative depind numai de numărul de particule (molecule, ioni), dacă în soluție există mai multe substanțe dizolvate masa moleculară M_2 din aceste relații este o masă moleculară medie.

În cazul soluțiilor de electroliți, mărimile coligative au valori mai mari decât cele corespunzătoare soluțiilor de neelectroliți de aceeași concentrație.

Spre exemplu s-a observat că pentru soluții de electroliți mono-valenți, (NaCl, HCl, etc.), scăderea crioscopică este dublă față de cea a unei soluții de zahăr (ne-electrolit) de aceeași molalitate. Explicația este că acești electroliți sunt complet disociați și în realitate în soluție vor fi de două ori mai multe particule care contribuie la scăderea crioscopică comparativ cu soluția de zahăr. În acest caz, ecuația crioscopică devine:

$$v_{cr} = \frac{R(T_1^{\circ})^2}{\Delta^t H_1^{\circ}} x_2^l \cdot \nu \quad (16.97)$$

ν fiind numărul de ioni în care disociază molecula (pentru *KCl* $\nu = 2$; pentru *BaCl₂* $\nu = 3$, etc.).

Dacă se folosește relația (16.91) necorectată se obține o masă moleculară aparentă mai mică decât cea reală de exemplu pentru *HCl* se obține $M_{HCl} = 18,6$ în loc de 36,5. Relații similare cu ecuația (16.97) se pot scrie și pentru celelalte proprietăți.

Studiul proprietăților coligative ale soluțiilor de electroliți a avut un rol însemnat în dezvoltarea chimiei fizice. Ele au stat la baza teoriei disocierii electrolitice a lui Arrhenius, care a dovedit pe această cale că electroliții sunt disociați în soluție, indiferent de trecerea curentului electric.

16.9 Echilibre de fază în sisteme tricomponente

Pentru sisteme tricomponente legea prevede o variantă $F = 5 - P$, fiind astfel posibilă coexistența a maximum 5 faze. Cel mai mare număr de grade de libertate se înregistrează în cazul unui sistem monofazic. Cele 4 variabile independente ale sistemului pot fi: temperatura, presiunea și două compoziții.

Tratarea grafică a unui asemenea caz se realizează numai prin menținerea constantă a unui parametru de stare, celălalt fiind înregistrat pe o axă perpendiculară pe un plan al compozițiilor reprezentat, de cele mai multe ori de un triunghi echilateral. Diagramele plane izoterme sau izobare propuse de Razeboom, Gibbs și Stokes, frecvent aplicate la caracterizarea sistemelor ternare, apar astfel ca triunghiuri echilaterale, desprinse din prisme triunghiulare, ca secțiuni perpendiculare pe axa parametrului de stare (T sau P). Fiecare unghi al triunghiului

reprezintă un component pur și fiecare latură o compoziție binară, compozițiile ternarelor se înscriu în interiorul triunghiului. Latura triunghiului este luată egală cu unitatea și astfel compozițiile binare pot fi direct exprimate în fracții molare sau în procente. Din particularitățile geometrice ale figurii se deduc câteva regularități simple privind compozițiile (fig. 16.4).

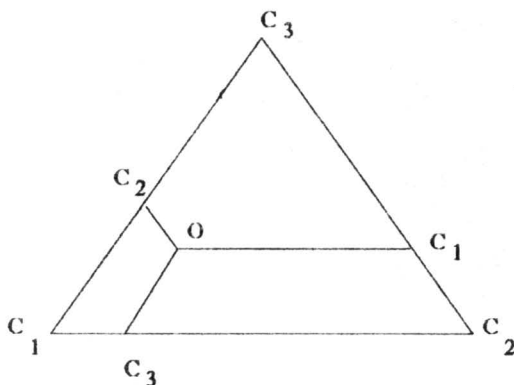


Figura 16.4 Determinarea compoziției unui sistem ternar

Aceste regularități sunt:

- Dacă O este un punct în interiorul triunghiului suma distanțelor de la O , calculată din paralele la laturi, este întotdeauna aceeași și egală cu latura triunghiului.
- Distanțele de la O la fiecare latură sau proporția componentului din colțul opus (în cazul exemplificat, compoziția ternarului în punctul O) sunt $x_{c_1} = 0,5$; $x_{c_2} = 0,2$ și $x_{c_3} = 0,3$.
- O paralelă la una din laturi reprezintă o proporție constantă a unui component din sistem și cantități variabile din ceilalți.

Caracterizarea sistemelor eterogene cu trei componente este mai simplă dacă fazele coexistente sunt lichide și se complică la apariția fazelor gaz și solid.

Un exemplu pentru utilizarea diagramelor triunghiulare este cel utilizat pentru reprezentarea conținutului în colesterol, fosfolipide și acizi biliari din bilă (fig 16.5).

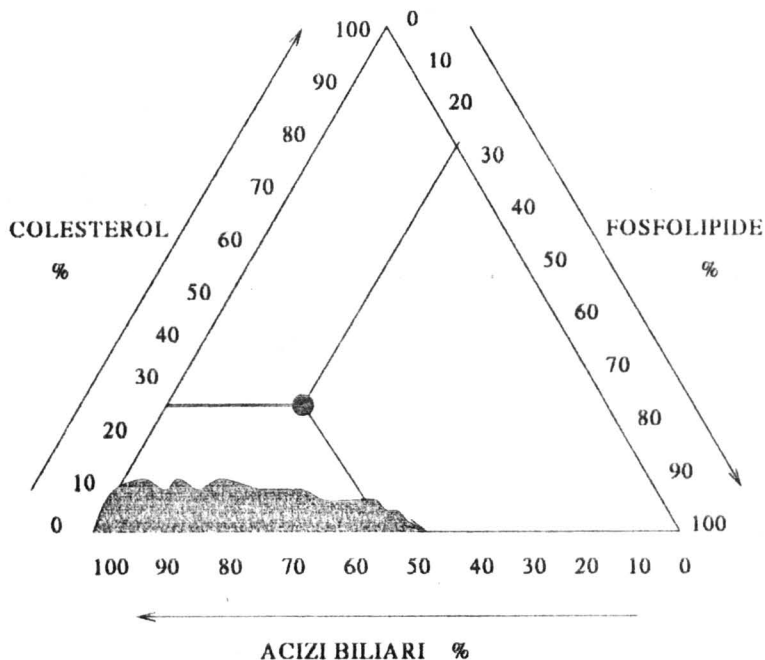


Figura 16.5 Sistemul ternar din bila

Concentrația fiecărui component în $m \cdot \text{moli} \cdot l^{-1}$ este exprimată ca un procent din total (Total = mmoli acizi biliari + mmoli colesterol + mmoli fosfolipide). Zona hașurată de la baza triunghiului reprezintă proporții ale amestecului în care colesterolul este menținut într-o soluție micelară clară. Punctul reprezentat de o concentrație procentuală de 20% colesterol, 20% fosfolipide și 60% acizi biliari, cade în afara zonei proporțiilor optime. Într-o astfel de situație, colesterolul are tendința de a ieși din soluție formând cristale și favorizând apariția calculilor biliari [W. H. ADMIRAND, D. M. SMALL - J. Chim. Invest 47, 1043 (1968)].

Așa cum se știe digestia și absorbția grăsimilor este condiționată de prezența acizilor biliari în lumenul intestinal. Pe de altă parte, acizii biliari reprezintă produsul final de catabolizare a colesterolului și constituie astfel principala modalitate de eliminare a acestuia din organism. Colesterolul insolubil în mediu apos este menținut în suspensie de un strat protector de acizi biliari și fosfolipide.

S-a încercat stabilirea unor corelații matematice între conținutul procentual de fosfolipide, acizi biliari și colesterol al bilei și solubilitatea colesterolului în bilă. Conform acestor date ar trebui ca scăderea raportului între acizii biliari și colesterol

în bilă să ducă la formarea unei bile suprasaturată în colesterol. Cercetări clinice și de laborator par să confirme acest punct de vedere. Pe de-o parte, s-a arătat că bolnavii cu litiază biliară prezintă un rezervor diminuat de acizi biliari, secreția biliară fiind compensată de un număr crescut de circuite enterohepatice [Z. R. Vlahcevic, C. C. Jr Bell; I. Buhac - Gastroenterology 59, 165, (1970)].

Pe de altă parte incidența litiazei pare a fi crescută la bolnavii cu disfuncții ale ileonului, la care rezervorul de acizi biliari este diminuat în mod secundar suferinței intestinale. S-ar părea deci că reducerea capitalului de acizi biliari constituie o importantă verigă patogenică în dezvoltarea unei bile suprasaturate în colesterol și în apariția litiazei biliare.

Concluzii

Crearea structurilor biologice se desfășoară împotriva cerințelor legilor termodinamicii proceselor reversibile, întrucât global procesul reprezintă o tranziție de tipul "de la dezordine la ordine" sau "de la simplu la complex". Pentru marea majoritate a proceselor moleculare, aplicarea legilor termodinamicii proceselor reversibile rămâne însă valabilă. Astfel, procesul de materializare în ansamblul proteic funcțional al informației cuprinse în structura primară a lanțului polipeptidic decurge spontan, de la starea inițială, care are energia mai ridicată (deci este o sursă de neechilibru) spre o stare de energie liberă mai scăzută. Pentru crearea stării inițiale de neechilibru, procesul ribozomal de biosinteză a consumat energie.

Este important de subliniat că fenomenele de structurare, funcționare și reglaj de la toate nivelele existente în organismele vii, se bazează pe aceleași tipuri de interacțiuni moleculare.

Se evidențiază faptul că înțelegerea funcționării sistemelor biologice se bazează pe aplicarea legilor elementare și a principiilor fizicii, fără a fi necesară introducerea unor legi noi, specifice lumii vii.

Ceea ce se generează prin asamblarea entităților biologice, inclusiv a celei și a organismului, sunt funcții de tip nou, neîntâlnite în lumea anorganică, dar nu și legi noi. Funcțiile specifice entităților biologice rezultă din contextul în care cooperează grupările chimice constituente.

Un studiu amplu al sistemelor biologice (vii) din punct de vedere termodinamic se face însă prin termodinamica proceselor ireversibile. Aceasta deoarece organismele vii sunt sisteme deschise, traversate de fluxuri de substanță și energie, și sunt departe de echilibrul termodinamic. Însăși evoluția biologică, adică evoluția sistemelor capabile să se autoreproducă este un proces de neechilibru, ireversibil.

Se desprinde faptul că la granițele științelor de bază: fizica, chimia, biologia

apar științe noi interdisciplinare: biofizică, biochimie și evident biotermodinamică.

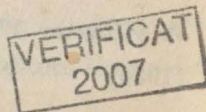
De altfel încă din 1945, Schrödinger a publicat cartea "Ce este viața", care a exercitat o mare influență asupra evoluției biofizicii, biochimiei și biologiei moleculare. Una din problemele fundamentale abordate de Schrödinger în această lucrare este legată de posibilitatea aplicării principiilor termodinamicii vieții.

Bibliografie

- [1] **Rodica Vâlcu** - *Termodinamica chimică*, Editura Tehnică, București (1994).
- [2] ***** - *Biochemical Thermodynamics Edited by M. N. Jones*, Department of Biochemistry University of Manchester Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam - Oxford - New York, (1979).
- [3] **A. Katchalsky** - *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*, Harvard University Press Cambridge, Massachusetts, (1965).
- [4] **George M. Bodner, Harry L. Pardue** - *Chemistry an experimental Science 2/1* John Wiley, Sons, Inc. New York, Toronto, Singapore (1995).
- [5] **M. Volkenstein** - *Biophysique* - Editions Mir, Moscou, (1985).
- [6] **I. Cădariu** - *Chimie fizică. Stările de agregare și termodinamică chimică*, Editura Didactică și Pedagogică, București (1971).
- [7] **Mircea Cucuianu, N. Olinic, A. Goia și T. Fekete** - *Biochimie clinică*, vol I și II, Editura Dacia, Cluj-Napoca, (1979)
- [8] **Solomon Sternberg, Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, Dan Geană și Teodor Vișan**- *Chimie Fizică* Editura Didactică și Pedagogică, București, (1971)
- [9] **Zoica Cenuse**-*Introducere în Termodinamica Chimică* Editura Universității București, (1996)
- [10] **Tudor Porumb**-*Elemente de Biofizică Moleculară* Editura Dacia, Cluj-Napoca,(1985)

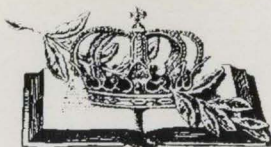
- [11] **F. Reif**-*Fizică statistică, Cursul de fizică Berkeley, vol. V (traducere Gheorge Ciobanu)*, Editura Didactică și Pedagogică București, (198)
- [12] **L.D.Landau, E.M.Lifșit**-*Fizică statistică* Editura Tehnică București (1988)
- [13] **S.Petrescu, V.Petrescu**-*Metode și Modele în termodinamica tehnică* Editura Tehnică București (1988)
- [14] **Eric E.Conn, Paul K. Stumpf, George Bruening, Roy H. Doi**-*Outlines of Biochemistry 5/e* John Wiley-Sons (1987)
- [15] **Irwin H. Segel**-*Biochemical calculations 2nd Ed.* John Wiley-Sons (1976)
- [16] **Iuliu Pop**-*Fizică moleculară și termodinamică* Editura Didactică și Pedagogică București (1975)
- [17] **P. Karlson**-*Manual de Biochimie* Editura Medicală București (1967)
- [18] **Șerban Țițeica**-*Termodinamica* Editura Academiei Române, București (1982)
- [19] **George C. Mosil**-*Termodinamica* Editura Academiei Române, București (1988)
- [20] **Solomon Sternberg, Florin Danes**-*Termodinamică chimică Aplicată* Editura Academiei Române, București (1978)
- [21] **I.Grecu, D. Monciu**-*Structura cristalină și biodisponibilitatea substanțelor medicamentoase* Editura Medicală, București (1984)
- [22] **L.Oniciu, I. Zsoko**-*Chimie fizică* vol II, Editura Tehnică București (1968)
- [23] **E.A. Guggenheim**-*Thermodynamique* Dunod Paris (1965)
- [24] **A.Münster**-*Thermodynamique de processus irréversibles* Press Univ. France (1966)
- [25] **G.Niac**-*Chimie fizică* Editura Didactică și Pedagogică (1966)
- [26] **C.Beldie, A. Onu**-*Termodinamică Chimică* Centrul de multiplicare Universitatea "Al. I. Cuza" Iași (1972)

- [27] I.G.Murgulescu, Rodica Vilcu-*Introducere în Chimia fizică vol III- Termodinamică chimică* Ed. Academiei Române (1982)
- [28] F.D. Rossini-*Experimental Thermochemistry*. Interscience Publ. J.Wiley-Sons Inc, New York (1956)
- [29] J.M.Prausnitz-*Molecular thermodynamics of Fluid-Phase Equil* Prentice Hall Inc, New York (1968)
- [30] E.A.Newsholme, C.Start-*Regulation în Metabolism* Wiley and Sons, London, Sydney and Toronto (1973)
- [31] ****-*Thermodynamic data for biochemistry and biotechnology*, Edited by Hans- Jürgen Hinz Springer- Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Toronto (1986)
- [32] A.I.Zotin-*Thermodynamic of biological processes* Moscow-Nauka (1976)
- [33] M.Volkenstein-*Physies and Biology* Academic Press, New York (1982)
- [34] J.D.Watson-*Molecular biology of the gene* 3rd edition, W.A.Benjamin, California (1975)
- [35] Gh.Nuță, C.Busneag-*Investigații biochimice* Editura Didactică și Pedagogică, București (1977)
- [36] S.Petrescu, V. Petrescu-*Principiile termodinamicii* Editura Tehnică București (1983)
- [37] John R. Holum-*Elements of General and Biological Chemistry* Seventh Edition John Wiley -Sons, Inc (1987)



Tiparul s-a executat sub cda 402/1997 la
Tipografia Editurii Universității din București

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA „CAROL I”



DATA RESTITUIRII	
13. APR. 2002	21 FEB 2017
15. APR. 2002	21 FEB 2017
20. MAI. 2002	22 02 2017
18. IUN. 2002	—
12 NOV. 2004	—
27. MAI. 2007	—
31. AUG. 2009	—
—	—
01 FEB. 2016	—
01 FEB. 2016	—
—	—

ISBN 973 - 575 - 201 - 8

Lei 12900