CĂTĂLINA ITICESCU

CHIMIE FIZICĂ

Structura şi proprietăţile fizice ale moleculelor

Elemente de termodinamică chimică

GUP

GALATI UNIVERSITY PRESS

CĂTĂLINA ITICESCU

CHIMIE FIZICĂ

Structura şi proprietăţile fizice ale moleculelor

Elemente de termodinamică chimică

III 2c 43705

CĂTĂLINA ITICESCU

CHIMIE FIZICĂ

Structura şi proprietăţile fizice ale moleculelor

Elemente de termodinamică chimică

290668



C-290668-



Galati University Press
2008

Copyright © 2008 Galati University Press
Toate drepturile rezervate. Nicio parte a acestei publicații nu poate fi reprodusă în nicio formă fără acordul scris al editurii.

Galati University Press - Cod CNCSIS 281
Editura Universității "Dunărea de Jos"
Str. Domnească, nr. 47, 800008 - Galați, ROMANIA
Tel. 00 40 236 41 36 02; Fax: 00 40 236 46 13 53
gup@ugal.ro

Referenți Ştiințifici :
Prof. univ. dr Viorica Domnica MUŞAT
Prof. univ. dr Lucian P. GEORGESCU

Lector: Cornelia DAVIDESCU

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
ITICESCU, CĂTĂLINA
Chimie fizică : structura şi proprietățile fizice ale moleculelor, elemente de termodinamică chimică / Cătălina Iticescu. - Galați : Galați University Press, 2008
Bibliogr.
ISBN 978-606-8008-02-8

544.7

Tipărit la Atelierul de multiplicare al Universității Dunărea de Jos.

CUPRINS

PREFAȚĂ 5
INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ 13

PARTEA I
STRUCTURA ŞI PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE MOLECULELOR

CAPITOLUL 1.
STRUCTURA MOLECULELOR
1.1. Introducere 15
1.2. Dualitatea corpuscul-undă 16
1.3. Funcția de undă. Ecuația lui Schrödinger 18
1.4. Structura electronică a moleculelor 22
1.4.1. Teoria precuantică a legăturii chimice 23
1.4.1.1. Teoria electrovalenței 23
1.4.1.2. Teoria covalenței 24
1.4.2. Teorii mecano-cuantice ale legăturii chimice 26
1.4.2.1. Aproximația Born-Oppenheimer 27
1.4.2.2. Aproximația orbitală. Principiul LCAO 29
1.4.2.3. Metoda legăturii de valență (MLV) 30
1.4.2.3.1. Molecule diatomice homonucleare 35
1.4.2.3.2. Molecule poliatomice 36
1.4.2.3.3. Promovarea 37
1.4.2.3.4. Hibridizarea orbitalilor atomici 38
1.4.2.4. Metoda orbitalilor moleculari (MOM) 42
1.4.2.5. Tipuri de orbitali moleculari 47
1.4.2.6. Structura moleculelor diatomice homonucleare 51
1.4.2.7. Structura moleculelor diatomice heteronucleare 55
1.4.2.8. Metode semiempirice în calcularea energiei şi a coeficienților orbitalilor moleculari 60
1.4.2.9. Aplicații ale MOM în structura şi reactivitatea moleculelor 64
1.5. Legături şi forțe intermoleculare 66
1.5.1. Forțele van der Waals 66
1.5.2. Legătura de hidrogen (protonică) 69
1.5.3. Influența forțelor intermoleculare asupra structurii şi a proprietăților substanțelor 70

CAPITOLUL 2
PROPRIETĂȚILE MOLECULELOR
2.1. Proprietățile electrice ale moleculelor 72
2.1.1. Momentul de dipol electric permanent şi indus. Polarizația 72
2.1.2. Refracția moleculară 76
2.2. Proprietăți magnetice ale moleculelor 77
2.2.1. Magnetismul electronic 77
2.2. 2. Magnetismul nuclear 80
2.3. Spectre de rezonanță magnetică 82
2.3.1. Spectre de rezonanță magnetică nucleară 83
2.3.1.1. Deplasare chimică 83
2.3.1.2. Procese de relaxare 84
2.3.2. Spectre de rezonanță electronică de spin 85

CAPITOLUL 3
SPECTRE MOLECULARE
3.1. Introducere 89
3.2. Spectre moleculare de absorbție 89
3.2.1. Legile absorbției luminii 91
3.2 2. Spectre de rotație (Microunde) 93
3.2.3. Spectre de rotație - vibrație. Spectroscopie IR 97
3.2.3.1. Modelul oscilatorului armonic 97
3.2.3.2. Modelul oscilatorului anarmonic 100
3.2.3.3. Forma spectrului IR la molecule biatomice 101
3.2.3.4. Forma spectrului IR la molecule poliatomice. Tipuri de vibrații 102
3.2.3.5. Aplicații ale spectrometriei IR 104
3.3. Spectre electronice 104

PARTEA A II-A
ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

CAPITOLUL 1
NOȚIUNI INTRODUCTIVE
1.1. Sisteme şi procese termodinamice 109
1.2. Variabile şi funcții termodinamice de stare 111
1.3. Mărimi parțial molare 113

CAPITOLUL 2
PRINCIPIUL ÎNTÂI AL TERMODINAMICII
ŞI APLICAȚII ÎN TERMOCHIMIE
2.1. Enunțul principiului întâi 118

2.2. Căldura şi lucrul mecanic 119
2.3. Energia internă 123
2.4. Entalpia 126
2.5 Energia internă şi entalpia în reacţiile chimice 128
2.6. Coeficienţi termici. Capacitatea calorică 130
2.6.1. Variaţia capacităţii calorice cu temperatura 136
2.6.2. Capacităţi calorice ale amestecurilor 137
2.7. Termochimia 138
2.7.1. Efecte termice de reacţie 138
2.7.2. Entalpia de combustie standard 141
2.7.3. Legile termochimiei 142
2.7.3.1. Legea Lavoisier-Laplace 142
2.7.3.2. Legea lui Hess 143
2.7.3.3. Ecuaţia lui Kirchhoff 144
2.7.4. Calculul efectelor termice standard 147
2.7.4.1. Calculul efectului termic standard din căldura de formare 147
2.7.4.2. Calculul efectului termic din căldura de combustie standard 148
2.7.4.3. Calculul efectului termic din energia de legătură 148
2.7.5. Efecte termice de dizolvare şi diluare 149
2.8. Aplicaţii numerice 151

CAPITOLUL 3
PRINCIPIUL AL DOILEA AL TERMODINAMICII. ENTROPIA PROCESELOR REVERSIBILE ŞI IREVERSIBILE
3.1. Entropia proceselor reversibile 157
3.2. Entropia proceselor ireversibile 159
3.3. Calculul variaţiei de entropie 162
3.3.1.Transformări de fază 162
3.3.2. Entropia gazului ideal 162
3.3.3. Variaţia entropiei în sisteme cu reacţii chimice 164
3.4. Calculul entropiilor absolute. Principiul 3 al termodinamicii 165

CAPITOLUL 4
POTENŢIALE TERMODINAMICE
4.1. Energia internă şi entalpia ca potenţiale termodinamice 167
4.2. Energia liberă Helmholtz (F) şi entalpia liberă Gibbs (G) 168
4.3. Variaţia entalpiei libere pentru sisteme chimice 171
4.4. Afinitatea chimică şi producţia de entropie 172
4.5. Variaţia entalpiei libere Gibbs şi a afinităţii chimice cu parametrii. Dependenţa entalpiei libere Gibbs de temperatură 176

4.6. Potențiale chimice 178
4.6.1. Potențialul chimic în sisteme gazoase perfecte 179
4.6.2. Potențialul chimic în sisteme gazoase reale 182
4.6.3. Potențialul chimic în cazul fazelor condensate. Activitatea 182
4.6.3.1. Funcții termodinamice de amestecare 184
4.6.3.2. Funcții termodinamice de exces 189

CAPITOLUL 5
ECHILIBRE FIZICE
5.1. Noțiuni introductive 192
5.2. Legea fazelor a lui Gibbs 194
5.3. Termodinamica transformărilor de fază 196
5.3.1.Transformări de fază în sisteme monocomponente. Ecuația Clausius - Clapeyron 197
5.3.1.1. Echilibrul lichid - vapori (L-V). Vaporizarea 198
5.3.1.2. Echilibrul solid - vapori. Sublimarea 201
5.3.1.3. Echilibrul solid - lichid. Topirea 202
5.3.1.4. Echilibrul solid - solid. Transformări polimorfe 203
5.3.2. Echilibre fizice în sisteme bicomponente 203
5.3.2.1. Presiunea de vapori a soluțiilor perfecte. Legea lui Raoult 203
5.3.2.2. Legile Raoult şi Henry pentru soluții ideale 206
5.3.2.3. Presiunea de vapori a soluțiilor reale 209
5.3.2.4. Echilibrul lichid-vapori pentru lichidele miscibile în orice proporție 216
5.3.2.5. Echilibrul L-V pentru soluții reale 216
5.3.2.6. Echilibrul lichid-vapori la lichide parțial miscibile 219
5.3.2.7. Echilibrul lichid-vapori la lichide nemiscibile. Antrenarea cu vapori 222
5.4. Proprietăți coligative ale soluțiilor. 224
Echilibrul soluție diluată - solvent (solvit nevolatil)
5.4.1. Creşterea temperaturii de fierbere a soluțiilor. Ebulioscopia 224
5.4.2. Scăderea temperaturii de congelare a soluțiilor. Crioscopia 227
5.4.3. Presiunea osmotică 229
5.4.4. Echilibrul între soluție şi substanța dizolvată aflată în stare solidă. Echilibrul de dizolvare 232
5.4.5. Echilibrul de faze în sisteme ternare 233
5.4.5.1. Sisteme ternare cu lichide parțial miscibile 233
5.4.5.2. Legea de distribuție a lui Nernst 235

CAPITOLUL 6
ECHILIBRUL CHIMIC

6.1. Noțiunea de echilibru chimic 238
6.2. Legea echilibrului chimic 239
6.3. Expresii ale constantei de echilibru 241
6.4. Calcularea constantei de echilibru din date experimentale 243
6.5. Influența diferiților factori asupra echilibrului chimic. Principiul Le Chatelier-Braun 245
6.5.1. Influența temperaturii. Izobara van't Hoff 246
6.5.2. Influența presiunii. Izoterma van't Hoff 247
6.6. Calculul constantei și al compoziției de echilibru 248

BIBLIOGRAFIE 250