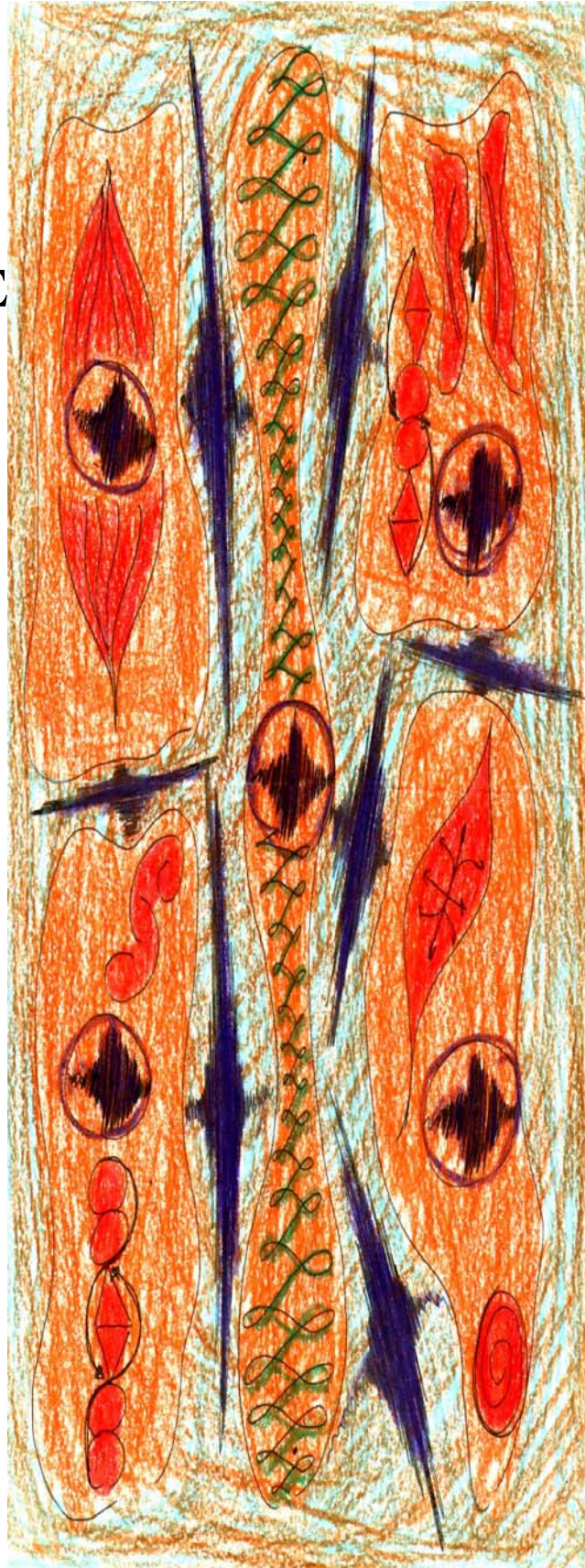


***Introducere în Chimie-Fizică.
Structura și Proprietățile Atomilor și Moleculelor***

**INTRODUCERE
ÎN CHIMIE-
FIZICĂ.
STRUCTURA ȘI
PROPRIETĂȚILE
ATOMILOR ȘI
MOLECULELOR**

**Mihai V. Putz
Marius Lazea
Adrian Chiriac**



Book-design, Design Copertile I & IV, compoziția de pe copertă, pagina de titlu, paginile intro-Părțile I, II & III: Mihai V. Putz (©)

Autorul de Corespondență:

Prof. Univ. Dr. Dr.-Habil. Mihai V. PUTZ

Laboratory of Computational and
Structural Physical Chemistry,
Chemistry Department,
West University of Timisoara,
Pestalozzi Street No.16, Timisoara,
RO-300115, Romania;
E-mails: mv_putz@yahoo.com or
mihai.putz@e-uvt.ro;
Web: <http://www.mvputz.iqstorm.ro>

CUPRINS

CUVÂNT ÎNAINTE	9
I: NOTE DE CURS	11
I.1: Cuantificarea undelor	13
I.1.1. Radiația Corpului Negru	13
I.1.2. Legea lui Planck	16
I.2: Radiația în abordarea lui Einstein. Postulatul al doilea a lui Bohr	20
I.3: Formula lui de Broglie	22
I.4: Evoluția cuantică	24
I.4.1. Pachetul de undă de Broglie	24
I.4.2. Relația lui Heisenberg	26
I.5: Atomul de Hidrogen. Cuantificarea Bohr	28
I.6: Corespondența Cuanto-Clasică	31
I.6.1. Principiul de corespondență Bohr	31
I.6.2. Legea Moseley și Periodicitatea Spectrului Atomic	33
I.7: Ecuații cuantice	36
I.7.1. Operatorii Impuls și Energie	36
I.7.2. Ecuația Klein-Gordon și ecuația Schrödinger	38
I.8: Consecințele ecuației Schrödinger	41
I.8.1. Spinul electronic și fonic	41
I.8.2. Eigen-funcții și eigen-valori	41
I.8.3. Teorema densității de curent de probabilitate	42
I.9: Operatori de tip Hermitic	45
I.10: Teorema lui Ehrenfest	50
I.11: Postulate cuantice	54
I.11.1. Continuitatea funcției de undă	54
I.11.2. Eigen-energii și eigen-funcții	54
I.11.3. Funcția de undă și energia optimă	55
I.12: Atomii Hidrogenoizi	56
I.12.1. Tratamentul Variațional	56
I.12.2. Integrala radială Slater	58
I.13: Vibrația moleculară	59
I.13.1. Tratamentul Variațional	59
I.13.2. Integrale de tip Poisson	61
I.14: Paradoxul stării solide	62
II: TEME DE SEMINAR	65
II.1: Efectul fotoelectric. Radiația corpului negru. Unde de Broglie. Atomul Bohr. Atomii hidrogenoizi. Serii spectrale ale atomului de Hidrogen	67
II.1.1. Breviar teoretic	67
II.1.2. Probleme rezolvate	68
II.1.3. Probleme propuse	74

II.1.4. Test	78
II.2: Orbitali atomici. Funcția de undă. Principiul de incertitudine a lui Heisenberg	80
II.2.1. Breviar teoretic	80
II.2.2. Probleme rezolvate	82
II.2.3. Probleme propuse	84
II.2.4. Test	85
II.3: Ecuația Schrödinger. Operatori. Normarea funcției de undă. Valori proprii și funcții proprii	87
II.3.1. Breviar teoretic	87
II.3.2. Probleme rezolvate	91
II.3.3. Probleme propuse	98
II.3.4. Test	100
II.4: Termeni spectrali ai atomilor polielectronici	103
II.4.1. Breviar teoretic	103
II.4.2. Probleme rezolvate	106
II.4.3. Probleme propuse	109
II.4.4. Test	110
II.5: Introducere în Spectroscopie	112
II.5.1. Noțiuni generale	112
II.5.2. Vibrații moleculare	115
II.5.3. Rotația moleculelor	117
II.5.3.1. Aproximația rotatorului rigid	117
II.5.3.2. Rotatorul sferic	119
II.5.4. Întrebări	120
II.6: Spectroscopia UV-VIS	121
II.6.1. Noțiuni generale	121
II.6.2. Mecanismul spectrometrului UV-VIS	122
II.6.3. Legea Lambert-Beer	123
II.6.4. Spectre de absorbție	125
II.6.4.1. Spectre electronice ale moleculelor în soluții	125
II.6.4.2. Exemplu de aplicare a legii Lambert-Beer în laborator	127
II.6.5. Întrebări și probleme	130
II.7: Spectroscopia IR	132
II.7.1. Noțiuni generale	132
II.7.2. Principii și metode IR	133
II.7.3. Aparatura IR și pregătirea probelor	137
II.7.4. Interpretarea spectrelor IR	138
II.7.5. Probleme rezolvate	141
II.7.6. Întrebări și probleme propuse	143
II.8: Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)	148
II.8.1. Noțiuni generale	148
II.8.2. Deplasarea chimică	150
II.8.3. Structura fină	153
II.8.4. Interpretarea unui spectru RMN	154
II.8.5. Tehnici RMN în puls. RMN în fază solidă	156
II.8.6. Întrebări și probleme	157
II.8.7. Probleme de determinare a structurii prin metodele IR și ^1H -RMN	159

III: LUCRĂRI DE LABORATOR	163
III.1: Prelucrarea Datelor Experimentale	165
III.1.1. Noțiuni de calcul al erorilor	165
III.1.1.1. Erorile sistematice	165
III.1.1.2. Erorile întâmplătoare	165
III.1.1.3. Erorile aberante (grosolane)	169
III.1.2. Histogramă. Funcție de repartiție	170
III.1.3. Indicatori statistici	173
III.1.3.1. Mediana	173
III.1.3.2. Media aritmetică	173
III.1.3.3. Abatarea medie pătratică/abaterea medie standard	173
III.1.3.4. Abatarea medie pătratică a mediei/abaterea standard a mediei	173
III.1.3.5. Eroarea probabilă	174
III.1.3.6. Moda	174
III.1.3.7. Indicatorii statistici pe domenii finite	175
III.1.4. Semnificația erorilor. Reguli de rotunjire	176
III.1.5. Prezentarea datelor experimentale	177
III.2: Polarizarea Moleculelor	179
III.2.1. Polarizația și polarizabilitatea moleculelor	179
III.2.2. Legile polarizației moleculelor	181
III.3: Refracția Moleculară (Molară)	185
III.3.1. Noțiuni teoretice	185
III.3.2. Lucrări practice	189
III.3.2.1. Măsurarea refracției specifice (molare) a lichidelor	189
III.3.2.2. Determinarea compoziției soluției din refracțiile specifice ale soluției și ale substanțelor componente	196
III.3.2.3. Determinarea formulei structurale posibile pentru o substanță organică	196
III.3.2.4. Calculul erorilor	196
III.3.2.5. Temele lucrării	197
III.3.2.6. Prezentarea rezultatelor	197
III.3.3. Determinarea dependenței indicelui de refracție de temperatură și de lungimea de undă a substanței	198
III.3.4. Determinarea concentrației unei substanțe dizolvate din indicii de refracție al soluției	198
III.3.5. Determinarea refracției molare și a structurii unei molecule	199
III.3.6. Studiul caracterului refracției molare a substanței	199
III.3.7. Determinarea refracției molare a unei substanțe cu ajutorul refracției specifice	199
III.3.8. Analiza interferometrică a unei soluții care conține impurități	200
III.3.9. Analiza interferometrică a unui amestec gazos	200
III.4: Momentul de Dipol al Moleculelor	201
III.4.1. Considerații generale	201
III.4.2. Determinarea momentului de dipol în funcție de dependența polarizației substanțelor gazoase cu temperatura	206
III.4.3. Determinarea momentului de dipol în soluții diluate	207
III.4.4. Lucrări practice	209
III.4.4.1. Determinarea momentului de dipol pe baza extrapolării grafice la diluție infinită a polarizației moleculare a soluției substanței polare	209

III.4.4.2. Determinarea momentului de dipol al unei substanțe prin metoda Debye în aproximarea Hendenstrand	211
III.4.4.3. Calculul erorilor	212
III.4.5. Determinarea momentului de dipol al moleculei unei substanțe	212
III.5: Determinarea Concentrației unei Soluții Optic Active cu Ajutorul Polarimetrului	214
III.5.1. Descrierea fenomenului	214
III.5.2. Polarimetrie	216
III.5.3. Modul de lucru	217
III.5.4. Întrebări	218
III.6: Paracorul	219
III.6.1. Conceptul de paracor	219
III.6.2. Determinarea tensiunii superficiale	220
III.6.2.1. Metoda tuburilor capilare	223
III.6.2.2. Metoda stalagmometrică	224
III.6.3. Probleme	226
III.7: Reocorul	227
III.7.1. Conceptul de reocor și vâscozitate	227
III.7.2. Vâscozimetrul Ostwald	229
III.7.3. Vâscozimetrul Höppler	232
III.8: Probleme de Laborator	235
III.8.1. Probleme rezolvate	235
III.8.2. Probleme propuse	238
ANEXA 1: CONSTANTE FIZICE ALE APEI	244
ANEXA 2: PARAMETRII A ȘI B AI ECUAȚIEI DEBYE-HÜCKEL PENTRU SOLUȚII APOASE	247
ANEXA 3: REFRACTIILE ATOMICE, DE GRUP, ALE LEGĂTURILOR ȘI CICLURILOR, R (cm^3/mol)	248
ANEXA 4: VALORILE FUNCȚIEI $10^4(n^2-1)/(n^2+2)$ PENTRU $n=1,300 - 1,699$	249
ANEXA 5: VALORILE MOMENTELOR DE GRUP (ÎN D) PENTRU CALCULUL MOMENTELOR DE DIPOL CU SCHEMA VECTORIALĂ (BENZEN, 25^o C)	250
ANEXA 6: SPECTROSCOPIE DE IR; FRECVENȚE DE ABSORBȚIE	251
ANEXA 7: SPECTROSCOPIE DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ (¹H-RMN)	258
ANEXA 8: SPECTROSCOPIE DE ULTRAVIOLET-VIZIBIL	262
BIBLIOGRAFIE	264
INDEX SELECTIV	268

CUVÂNT ÎNAINTE

Lucrarea de față „*Introducere în chimie-fizică. Structura și proprietățile atomilor și moleculelor*”, împlinește dorința autorilor de a realiza o sursă bibliografică coerentă, într-un concept original (alăturând note de curs cu teme de seminar și lucrări de laborator), pentru studiul interdisciplinar al structurii materiei. Ea este concepută ca o exprimare selectivă a informației științifice între „clasic” și „modern”, pe dezbateră interactivă a *teoriei* în cadrul seminarului și pe aplicarea și consolidarea cunoștințelor prin *lucrări de laborator, exerciții și probleme, teste*. Finalitatea acestui proiect a fost asigurată prin contribuțiile asumate de cei trei autori din trei generații distincte de dascăli și cercetători.

Consultând cuprinsul lucrării se poate constata că sistematica ei este concepută să permită o abordare bazată pe corelaționarea între *teorie – aplicare – experiment* pentru a explica și a o folosi în exprimarea, calitativă și semicantitativă, a proprietăților fizico-chimice la nivel micro și microscopic.

Anexele integrate în lucrare au rolul de a asigura independență și operativitate în interpretarea datelor experimentale și calculul unor mărimi fizico-chimice care exprimă cantitativ proprietățile structurale.

Bibliografia cuprinde atât lucrări devenite clasice (din păcate uneori „uite” nemeritat pe raftul bibliotecii de istorie a științei) cât și tratate apărute în ultimele decenii, cu autori consacrați, disponibile (din fericire) pentru studiu și documentare, și pentru studenții noștri.

Autorii speră ca această carte să fie utilă studenților care studiază chimia și, în general, științele naturii, la nivelul primului ciclu de studii universitare din specializări congruente cu chimia.

Ne simțim obligați să interpretăm titlul cărții „ca o răsărire de floare delicată dar sănătoasă în ograda dominată de un arbore gigant”: „*Introducere în chimie-fizică*” – 6 volume, opera academicianului I.G. Murgulescu și a școlii de chimie fizică națională pe care a ctitorit-o.

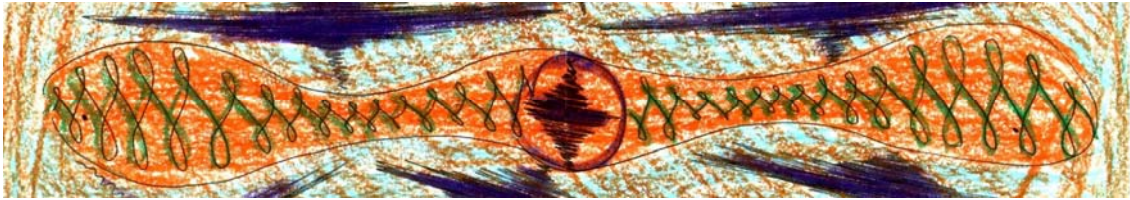
Timișoara

Autorii

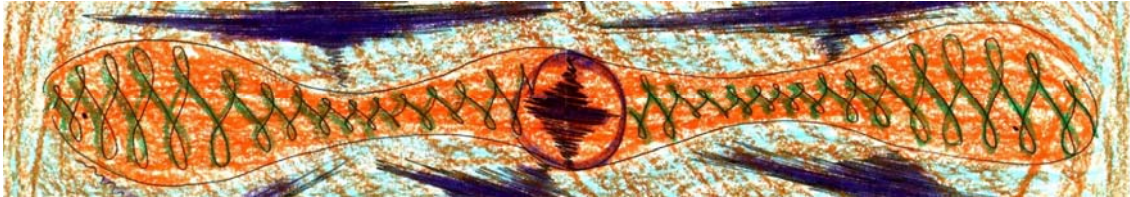
2010, Martie

Departamentul de Chimie

Universitatea de Vest din Timișoara



I: NOTE DE CURS



I.1: Cuantificarea undelor

I.1.1. Radiația Corpului Negru

La sfârșitul secolului XIX unul dintre cele mai interesante experimente realizate se referă la capacitatea materiei de a fi transformată din energie termică în energie electromagnetică (spectrală sau luminoasă) prin intermediul fenomenelor de absorbție-emisie "completă" manifestate de o cavitate încălzită la o temperatură dată (T), numit corp negru.

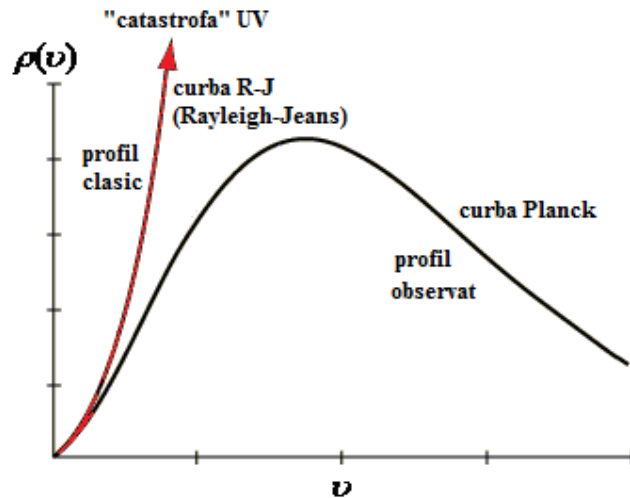


Figura I.1.1. Dihotomia între curba clasică (Rayleigh-Jeans) și cea observată (cuantică, Planck) pentru o radiație tipică a unui corp negru.

În esență, s-a pus problema explicării spectrului radiației emise de un corp "negru" (încălzit) pe un domeniu larg de frecvențe astfel încât să se evite așa numita "catastrofă ultravioletă (UV)", specifică abordării limitative prin termodinamica clasică, vezi Figura I.1.1 și cele ce urmează.

Analitic, problema constă în a descrie spectrul obținut prin intermediul așa-numitei densități spectrale:

$$\rho(\nu) = \frac{N(\nu)\langle E \rangle}{V}$$

calculate ca produsul dintre *numărul de moduri de vibrație* și energia medie pe mod raportat la volumul cavității corpului negru respectiv.

Ca model de calcul se va considera un corp negru de forma unei incinte cubice de latură L (mai târziu se va vedea ca rezultatul este independent de forma geometrică a corpului negru). În aceste condiții, numărul de moduri de vibrații

se va calcula din evaluarea variației *numărului de vibrații* de o anumite frecvență atunci când se schimbă frecvența, adică

$$N(\nu) = \frac{dN_\nu}{d\nu}$$

Pentru calculul numărului de vibrații, la o frecvență dată, se consideră construcția abstractă din Figura I.1.2, ce reprezintă acomodarea incintei corpului negru într-o optime din sfera frecvenței unui mod de vibrație dat.

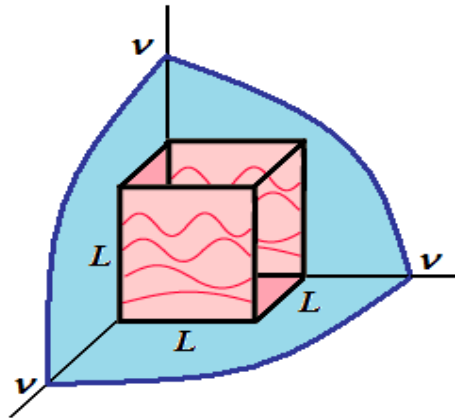


Figura I.1.2. *Inserția corpului negru (considerat un cub de latură L) în sfera abstractă de rază egală cu frecvența ν a unui mod de vibrație.*

Prin urmare, numărul de vibrații pentru o frecvență dată se va scrie ca raportul între volumele (de frecvență) ale corpurilor geometrice suprapuse ca în Figura I.1.2

$$N_\nu = \frac{\frac{1}{8} \left(\frac{4\pi}{3} \nu^3 \right)}{\frac{1}{2} \left(\frac{c}{2L} \right)^3} = \frac{8\pi L^3 \nu^3}{3c^3}$$

unde s-a considerat radiația din cavitate propagându-se cu viteza luminii (ca radiație electromagnetică propagată *liber* în interiorul cavității corpului negru), cu factorul $\frac{1}{2}$ de la numitor considerat pentru evitarea dedublării unei propagări a radiației electromagnetice cu polarizare inversă (cu planul de vibrație rotit cu 180°) pentru un drum complet ($2L$) între oricare dintre pereții paraleli ai cavității.

Cu această expresie numărul de moduri de vibrație se calculează (în baza definiției diferențiale de mai sus) cu expresia

$$N(\nu) = \frac{8\pi L^3 \nu^2}{c^3}$$

Se observă că numărul de moduri de vibrații raportat la volumul cavității ce le gazduiește nu mai depinde de structura geometrică a cavității

$$\frac{N(\nu)}{V} = \frac{N(\nu)}{L^3} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}$$

certificând valoarea universală a acestei expresii (cu posibilități de aplicare la varii structuri micro și macro- scopice, planete și astre inclusiv).

Pentru energia medie pe mod de vibrație se apelează la formula integrală în probabilități, pentru a acoperi întreg spectrul energetic posibil

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{\infty} E \wp(E) dE}{\int_0^{\infty} \wp(E) dE}$$

cu expresia probabilității dată în relație cu energia termică ($k_B T$, k_B -constanta lui Boltzmann)

$$\wp(E) = \frac{1}{k_B T} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

astfel încât să fie satisfăcută relația de normare (la certitudine) a probabilității (totale) pe spectrul tuturor evenimentelor energetice posibile

$$\int_0^{\infty} \wp(E) dE = 1$$

Cu aceste considerente, energia medie pe mod de vibrație se scrie succesiv

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_T &= \int_0^{\infty} E \wp(E) dE \\ &= -\int_0^{\infty} E \frac{\partial}{\partial E} \left[\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right] dE \\ &= -\int_0^{\infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial E} \left[E \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right] - \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right\} dE \end{aligned}$$

$$= - \left[E \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right]_0^\infty + k_B T = k_B T$$

regăsind valoarea energiei termice, în acord cu teorema echipartiției energiei din termodinamica (statistică) clasică.

Alternativ, se poate calcula direct energia termică medie, astfel

$$\langle E \rangle_{\beta=1/k_B T} = \frac{\int_0^\infty E \exp(-E\beta) dE}{\int_0^\infty \exp(-E\beta) dE} = -\frac{d}{d\beta} \left[\log \int_0^\infty \exp(-E\beta) dE \right] = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

Combinând cele două expresii ale numărului de moduri de vibrație cu energia medie de vibrație și raportate la volumul incintei corpului negru se obține expresia densității energiei spectrale sub forma expresiei Rayleigh-Jeans (R-J)

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi k_B T \nu^2}{c^3} \equiv \rho_{R-J}(\nu)$$

reliefând prin dependența parabolică de frecvența radiației criza fizicii clasice aplicată la fenomene radiative datorită predicției catastrofei UV, în contradicție atât cu fenomenele observate la nivel de laborator cât și la nivelul naturii ca ansamblu (viața pe Terra ar pieri datorită radiației solare conform acestei predicții!).

I.1.2. Legea lui Planck

Rezolvarea paradoxului corpului negru a fost dată de Planck prin ipoteza (inspirată) de a considera și energia radiației ca fiind dependentă de frecvență, cu o constantă de proporționalitate universală (h -constanta lui Planck), așa cum apare constanta universală Boltzmann în energia termică, în plus fiind cunoscută în "bulgări energetici"- ceea ce s-a consacrat drept cuante de energie; pe scurt, Planck a considerat cuantificarea radiației electromagnetice sub forma

$$E_{Planck} = E(\nu) = nh\nu$$

De data aceasta, energia fiind cuantificată, deci discretizată, media sa pe mod de vibrație se va calcula cu serii în locul integralelor, păstrându-se însă forma de mai sus; astfel energia medie devine

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_v &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E(v) \rho(E(v))}{\sum_{n=0}^{\infty} \rho(E(v))} \\ &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{nh\nu}{k_B T} \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{k_B T} \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right)} \end{aligned}$$

Cu substituția

$$x = \frac{h\nu}{k_B T}$$

energia medie pe mod de vibrație se rescrie generic ca raportul a două serii matematice

$$\langle E \rangle_v = h\nu \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nx \exp(-nx)}{\sum_{n=0}^{\infty} x \exp(-nx)}$$

Seria de la numărător se calculează cu rezultatul

$$\sum_{n=0}^{\infty} nx \exp(-nx) = xe^{-x} [1 + 2e^{-x} + 3(e^{-x})^2 + \dots] = \frac{xe^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}$$

pe baza considerării funcției serie

$$f(y) = 1 + 2y + 3y^2 + \dots$$

cu argumentul la rândul său o funcție

$$y = \exp(-x)$$

și al cărei calcul se face apelând la artificii integro-diferențial

$$g(y) = \int_0^y f(y) dy \Rightarrow f(y) = \frac{d}{dy} g(y) = \frac{1}{(1-y)^2}$$

fiind integrala sa o serie mult mai ușor de identificat în relație cu seria geometrică

$$g(y) = y(1 + y + y^2 + \dots) = \frac{y}{1-y}$$

Seria de la numitor în expresia mediei energiei de mai sus este evaluată direct în relație cu seria geometrică

$$\sum_{n=0}^{\infty} x \exp(-nx) = x \left[1 + e^{-x} + (e^{-x})^2 + \dots \right] = \frac{x}{1-e^{-x}}$$

Combinând cele două serii se obține expresia energie medie Planck pentru fiecare mod de vibrație al radiației emise de un corp negru

$$\langle E \rangle_{\nu} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

Din nou, alternativ, se poate calcula direct dependența frecvenței termice de media energiei, astfel

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_{\nu, \beta=1/k_B T} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp(-nh\nu\beta)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu\beta)} = -\frac{d}{d\beta} \left[\log \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu\beta) \right] \\ &= -\frac{d}{d\beta} \left[\log \frac{1}{1 - \exp(-h\nu\beta)} \right] = \frac{h\nu}{\exp(h\nu\beta) - 1} \end{aligned}$$

În fine, multiplicând această energie medie cu numărului de moduri de vibrație din cavitate, și raportând rezultatul la volumul cavității, se obține expresia densității spectrale Planck

$$\rho_{Planck}(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

în perfect acord cu întregul profil spectral observat în Figura I.1.1.

Pentru confirmare, se verifică limitele extreme

➤ La frecvențe mici, se poate folosi aproximația

$$\nu, \frac{h\nu}{k_B T} \ll 1 \Rightarrow \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) \cong 1 + \frac{h\nu}{k_B T}$$

ceea ce rezultă în regăsirea densității spectrale Rayleigh-Jeans

$$\rho_{Planck}(\nu) \xrightarrow{\nu \ll 1} \rho_{R-J}(\nu)$$

➤ La frecvențe mari, se poate folosi aproximația

$$\nu, \frac{h\nu}{k_B T} \gg 1 \Rightarrow \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \cong \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)$$

observându-se evitarea ”catastrofei UV” din cazul tratamentului clasic la frecvențe infinite.

$$\rho_{Planck}(\nu) \xrightarrow{\nu \gg 1} 0$$

Mai mult decât atât, încheiem prezentarea cu întrebarea: ”cum ar arăta lumea fără constanta lui Planck?” Pentru aceasta vom efectua limita pentru $h \rightarrow 0$ în densitatea spectrală corectă (Planck); se obține expresia

$$\lim_{h \rightarrow 0} \rho_{Planck}(\nu) = \frac{0}{0} \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{dh}(h\nu)}{\frac{d}{dh} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]} = \rho_{R-J}(\nu)$$

identică din nou cu legea Rayleigh-Jeans la frecvențe mici; acest rezultat permite constatarea că ”lumea (Natura, Universul) fără constanta lui Planck ar fi catastrofală – adică supusă inevitabil catastrofei UV”. De unde, necesitatea considerării constantei Planck în tratarea corectă (la orice frecvențe) a fenomenelor Naturii.

I.2: Radiația în abordarea lui Einstein. Postulatul al doilea al lui Bohr

Emisiile spontane și forțate sunt pentru prima dată rezolvate de Einstein (1917) prin introducerea coeficienților $A_{nn'}$ și respectiv $B_{nn'}$ (sau $n'n$), exprimând probabilitatea în unitatea de timp ca electronul din starea (n) cu energia E_n să treacă în starea (n') cu energia $E_{n'}$, între care (se postulează) că se eliberează energia unui foton

$$h\nu = E_n - E_{n'}$$

Einstein acceptă cuantificarea undelor precum și postulatul lui Bohr de tranziție între stările staționare; în timp ce abordarea sa va rezulta în densitatea spectrală a lui Planck ρ_ν , postulatul lui Bohr de cuantificare a tranzițiilor urmează a fi demonstrat cu această ocazie. Pentru numărul de atomi N_n și $N_{n'}$ aflați în stările în discuție n și n' , cu $n > n'$, în cadrul statisticii microstărilor (chiar clasice) Maxwell-Boltzmann ($\beta = 1/k_B T$), se poate scrie

$$N_n = \beta \exp(-\beta E_n), \quad N_{n'} = \beta \exp(-\beta E_{n'})$$

Atunci, emisia spontană, energia emisă și absorbită forțat sunt scrise astfel

$$W_{emisie-spt.} = N_n A_{nn'}(h\nu),$$

$$W_{emisie-fortata} = N_n B_{nn'}(h\nu)\rho_\nu,$$

$$W_{absorbție-fortata} = N_{n'} B_{n'n}(h\nu)\rho_\nu$$

Într-un sistem închis bilanțul energiei de absorbție-emisie-spontană a fenomenului radiativ,

$$W_{emisie-spt.} + W_{emisie-fortata} = W_{absorbție-fortata}$$

conduce în primă instanță la

$$N_n A_{nn'} + N_n B_{nn'}\rho_\nu = N_{n'} B_{n'n}\rho_\nu$$

de unde rezultă densitatea spectrală

$$\rho_\nu = \frac{N_n A_{nn'}}{N_{n'} B_{n'n} - N_n B_{nn'}} = \frac{\frac{A_{nn'}}{B_{nn'}}}{\frac{N_{n'} B_{n'n}}{N_n B_{nn'}} - 1} = \frac{\frac{A_{nn'}}{B_{nn'}}}{\frac{B_{n'n}}{B_{nn'}} \exp[\beta(E_n - E_{n'})] - 1}$$

ce se poate reduce prin cuantificarea Bohr a tranzițiilor la expresia

$$\rho_v = \frac{\frac{A_{nn'}}{B_{nn'}}}{\frac{B_{n'n}}{B_{nn'}} \exp[\beta h \nu] - 1}$$

În continuare, asociem această expresie cu cea a ”catastrofei UV” din expresia Rayleigh-Jeans în limita clasică prin considerarea ei în două etape. Una este de a verifica limita temperaturii-înalte (caz clasic) prin dezvoltarea în serie limitată la primul ordin pentru termenul exponențial ce conține constanta h a lui Planck (dezvoltarea clasică):

$$\infty = \lim_{\beta \rightarrow 0} \rho_v = \frac{\lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{A_{nn'}}{B_{nn'}}}{\lim_{\beta \rightarrow 0} \left[\frac{B_{n'n}}{B_{nn'}} (1 + \beta h \nu) - 1 \right]}$$

de unde rezultă că probabilitățile emisiei și absorbției forțate sunt egale

$$B_{nn'} = B_{n'n}$$

În aceste condiții densitatea spectrală este recalculată prin dezvoltarea (semiclassică acum) în seria limitată la primul ordin al constantei h , și asociată cu expresia clasică Rayleigh-Jeans

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3\beta} = \frac{A_{nn'}}{B_{nn'}} \frac{1}{\beta h \nu}$$

ceea ce conduce la identificarea

$$\frac{A_{nn'}}{B_{nn'}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

În cele din urmă, cu aceste interrelații, densitatea spectrală este obținută identic cu cea dedusă de Planck. Astfel se confirmă cu necesitate valabilitatea postulatului tranzițiilor cuantice a lui Bohr.

I.3: Formula lui de Broglie

Având la dispoziție două forme echivalente de energie pentru radiația electromagnetică (respectiv, în formularea relativistă Einstein și în cea cuantică Planck) Louis de Broglie a avansat ideea unificării acestora, coroborat cu generalizarea la orice corp în mișcare (cu masa de repaus m_0)

$$m_0c^2 = \hbar\omega$$

scrisă prin intermediul pulsației $\omega = \nu/2\pi$, ceea ce implică introducerea constantei lui Planck reduse

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

În fapt, această unitate energetică este asumată pentru sistemul propriu al unui corp în mișcare și se verifică validitatea sa față de un sistem de coordonate-observator (inerțial) față de care acesta se deplasează cu o viteză constantă v . Mai mult decât atât, se pune problema în ce măsură evoluția corpului în mișcare este echivalentă cu acoperirea (traectoriei) spațiului cu o undă asociată

$$\psi(x, t) = Ae^{i(k_x x - \omega t)}$$

egal reprezentativă pentru corpul în sistemul propriu de referință precum și în observație dintr-un sistem inerțial (relativistic) echivalent, vezi Figura I.3.1.

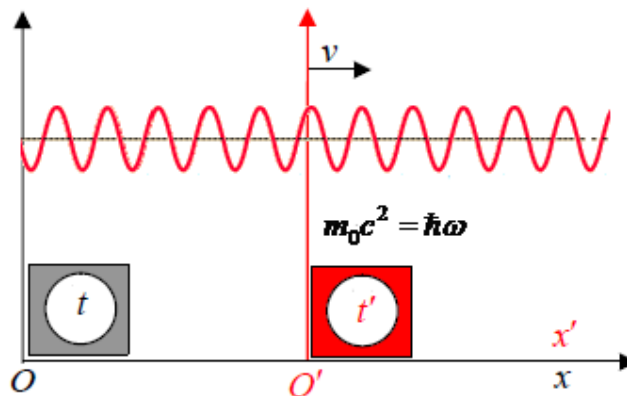


Figura I.3.1. Construcția relativistă pentru deducerea relației lui de Broglie.

Această echivalență ar însemna (din perspectiva ondulatorie a propagării) asumarea identității de fază (amplitudinea nu conține informații ondulatorii legate de mișcarea în sine ci mai mult de condițiile inițiale și de mediu – dispersie, atenuare, etc.)

$$k_x x - \omega t = k_x x' - \omega t'$$

în funcție de pulsația și vectorul de undă

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

ca și constante ale mișcării (ondulatorii).

Rescrierea ecuației de egalitate a fazelor prin transformările relativiste (Lorentz-Einstein) de coordonate, considerând corpul (asociat) în mișcare fixat de sistemul de referință $O'(x'=0)$ generează relația spațio-temporală

$$k_x x - \omega t = -\omega t' = -\frac{m_0 c^2}{\hbar} \frac{t - \frac{v}{c^2} x}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}}$$

Recunoscând masa de mișcare (relativistă) cu forma

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}}$$

ultima ecuație generează identificările succesive pentru vectorul de undă și pulsația mișcării ondulatorii asociate

$$\begin{cases} k_x = \frac{1}{\hbar} \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} = \frac{mv}{\hbar} = \frac{p_x}{\hbar} \\ \omega = \frac{1}{\hbar} \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} = \frac{mc^2}{\hbar} = \frac{E}{\hbar} \end{cases}$$

echivalente cu cuantificările substanței (de Broglie) și a undelor (Planck)

$$\begin{cases} p = \hbar k \dots \text{cuantificarea substanței} \\ E = \hbar \omega \dots \text{cuantificarea undelor} \end{cases}$$

Astfel se realizează conceptual și fundamental cuantificarea completă (și reciprocă) a materiei (câmp/undă+substanță).

I.4: Evoluția cuantică

I.4.1. Pachetul de undă de Broglie

Odată asumată/certificată forma ondulatorie a particulelor (cuantice) în general

$$\psi(x, t) = Ae^{i(k_x x - \alpha t)} = Ae^{i\alpha}$$

se trece la o caracterizare mai în amănunt a informației cuantice purtate de aceasta. Astfel, prin combinarea cuantificărilor materiei (substanță-de Broglie și câmp/undă-Planck) în expresia vitezei de fază

$$v_{\text{faza}} = \frac{dx}{dt} \stackrel{\alpha = ct}{=} \frac{\omega}{k_x} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k_x} = \frac{E}{p_x} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v} > c \text{ (!?)}$$

se obține paradoxul (și imposibilitatea) de a înregistra o propagare a unei asociate particulei cu o viteză ce excede viteza luminii!

Rezolvarea acestei anomalii provine din înlăturarea limitării reprezentării ondulatorii printr-o *singură undă* – cu considerarea reprezentării printr-un *pachet de unde văzut* ca o convoluție integrală

$$\psi(x, t) = \frac{1}{2\Delta k} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} A(k) e^{i(kx - \alpha t)} dk$$

mediată/normată pe intervalul admis de variație al vectorilor de undă incluși în pachetul de undă

$$\Delta k = k - k_0, \quad k_0 = 2\pi / \lambda_0$$

unde, pentru simplificaera scrierii, s-a notat $k_x := k$.

Din punctul de vedere al pulsației (cealaltă mărime ondulatorie dar și mărime de cuantificare) acesta se consideră ca variind ușor (în primul ordin) față de valoarea sa de echilibru în interiorul pachetului, în timp ce amplitudinea în spațiul reciproc (al vectorilor undă) se consideră aproximativ aceeași pentru toate undele din pachet

$$\begin{cases} \omega \cong \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 \zeta, \quad \zeta = k - k_0 \\ A(k) \cong A(k_0) \end{cases}$$

În aceste condiții pachetul de unde de Broglie se explicitează succesiv

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{A(k_0)e^{i(k_0x - \omega_0t)}}{2\Delta k} \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} e^{i\left[x - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right]\zeta} d\zeta \\ &= A(k_0) \frac{\sin\left\{\left[x - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right]\Delta k\right\}}{\left[x - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right]\Delta k} e^{i(k_0x - \omega_0t)} \\ &\equiv A(x, t)e^{i(k_0x - \omega_0t)} \end{aligned}$$

cu reprezentarea din Figura I.4.1.

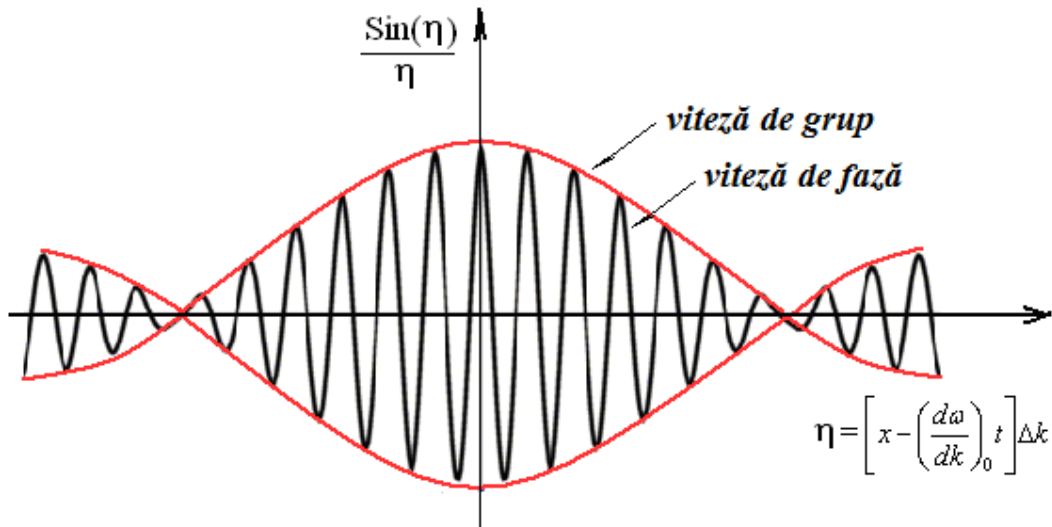


Figura I.4.1. Structura pachetului de unde de Broglie.

Se observă că validitatea limitei

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\sin q}{q} = 1$$

este asigurată de maximul funcției de undă de mai sus, $\max \psi(x, t)$, dacă este îndeplinită condiția

$$x = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t$$

ceea ce permite introducerea așa numitei viteze de grup a pachetului de unde

$$v_{group} = \frac{dx}{dt} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = \frac{d}{dp} \sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 p^2} = \frac{pc^2}{E} = v < c$$

cu evidenta proprietate că modelează propagarea fizică (reală) sub limita vitezei luminii. Totuși, relația sa cu viteza de fază se realizează tot prin intermediul vitezei limită a luminii

$$v_{phase} v_{group} = c^2$$

ceea ce confirmă originea conceptuală dar și analitică a relației lui de Broglie în teoria relativității restrânse.

Revenind la amplitudinea pachetului de unde de Broglie se observă că în jurul punctului unde se manifestă viteza de grup apare echivalența între spațiul real (coordonată-timp) și spațiul reciproc (al vectorilor de undă)

$$|\psi(x,t)|_0^2 = A(k_0)^2$$

furnizând informația că pătratul funcției de undă este echivalent cu pătratul amplitudinii acesteia, indicând necesitatea normalizării acesteia (pentru conservare). Cazul general va fi tratat în cele ce urmează.

I.4.2. Relația lui Heisenberg

O aplicație directă și de extremă importanță a pachetului de unde de Broglie constă în considerarea normalizării acestuia prin observarea faptului că funcția de undă în spațiul real și amplitudinea în spațiul reciproc (sau al impulsului – prin cuantificarea de Broglie) sunt mărimi conjugate în sensul transformărilor Fourier reciproce

$$\psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{(-\infty)}^{\infty} dp A(p) e^{\frac{i}{\hbar} px}$$

$$A(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{(-\infty)}^{\infty} dx \psi(x,0) e^{-\frac{i}{\hbar} px}$$

Atunci, la recombinarea lor, pentru a respecta identitatea formală a funcției de undă din spațiul real

$$\psi(x,0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{(-\infty)}^{\infty} dp dx \psi(x,0)$$

se obține relația de cuplare a variațiilor de informație în spațiul real (al coordonatei) și reciproc (al impulsului)

$$\Delta p \Delta x \approx 2\pi\hbar = h$$

cuplare care este de ordinul constantei lui Planck – ceea ce justifică încă odată afirmația anterioară cum că această constantă este universală, este imuabil necesară în cunoașterea și caracterizarea mișcării deopotrivă în spațiul observabil (al coordonatei) sau de difracție al impulsului.

De notat că ultima relație se numește ”de tip Heisenberg”, pentru că doar o justifică și nu o demonstrează – ea exprimând în fapt că impulsul și coordonata sunt inseparabile la nivelul constantei lui Planck și nu pot fi observate distinct la nivelul spatio-temporal proporțional cu aceasta.

Deși actualmente (ca dealtfel chiar de la publicarea ei de către Heisenberg în 1927) sunt discuții și încercări aprinse de ”demonțare” a dogmei impuse de limitarea/incertitudinea Heisenberg la nivelul constantei Planck, utilitatea acestei relații (chiar la limită) este incontestabilă – fapt ce se va ilustra și prin aplicația la atomul de Hidrogen (modelul Bohr), în cele ce urmează.

I.5: Atomul de Hidrogen. Cuantificarea Bohr

Considerând atomul de Hidrogen ca modelul (simplu) al mișcării circulare a electronului în jurul nucleului, variația de coordonată (circulară) și de impuls (radial) înregistrate de electron se scriu după cum urmează

$$\begin{cases} \Delta x = \Delta r = 2\pi r \\ \Delta p = p/n = \begin{cases} 0 & \dots n \rightarrow \infty \dots \text{frontiera atomica} \\ \infty & \dots n \rightarrow 0 \dots \text{centrul atomic} \end{cases} \end{cases}$$

generând prin combinarea în relația de tip Heisenberg (din lecția anterioară) condiția de cuantificare

$$rp = \hbar n, \quad n = 1, 2, \dots$$

unde s-a considerat (ab initio) o discretizare peste mulțimea numerelor naturale, precum în cazul cuantificării Planck, excluzându-se valoarea zero (colapsul atomic). În aceste condiții, pentru mișcarea electronului în câmp central (potențial Coulombian) energia totală se scrie

$$\begin{aligned} E &= T(p) + V(r) \\ &= \frac{p^2}{2m_0} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{p}{n} \end{aligned}$$

Aceasta își realizează starea de echilibru dinamic (bilanț energetic de sarcină optim) prin satisfacerea condiției variaționale

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_{\text{optim}} = 0$$

ceea ce generează cuantificarea variabilelor de impuls, coordonată și energie atomică într-o manieră unitară

$$\begin{cases} p_{\text{opt},n} = \frac{e_0^2 m_0}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \left(\frac{Z}{n} \right) \\ r_{\text{opt},n} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e_0^2 m_0} \left(\frac{n^2}{Z} \right) \\ E_{\text{opt},n} = -\frac{1}{2} \frac{e_0^4 m_0}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \left(\frac{Z}{n} \right)^2 = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} [u.a.] \end{cases}$$

Pentru simplificare, se introduce o energie fizică-chimică fundamentală numită *unitate atomică* sau hartree (Hartree) astfel

$$1u.a. \equiv 1E_h(\text{hartree}) = \frac{e_0^4 m_0}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \equiv 2R_\infty hc \equiv m_0 c^2 \alpha^2 \equiv 27.2eV$$

cu R_∞ constanta lui Rydberg

$$R_\infty = \frac{m_0 e_0^4}{8c\epsilon_0^2 \hbar^3} = \frac{m_0 c \alpha^2}{2h} [m^{-1}]$$

și unde

$$\alpha = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \equiv \frac{1}{137}$$

este recunoscută drept constanta (universală) de structură-fină.

Pentru termenii energetici, se poate observa următoarea relație între energia cinetică, potențială și totală la echilibru (dinamic, atomul izolat):

$$T_{opt,n} = \frac{p_{opt,n}^2}{2m_0} = \frac{1}{2} \frac{e_0^4 m_0}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \left(\frac{Z}{n}\right)^2 = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{2r_{opt,n}} = -\frac{1}{2} V_{opt,n} = -E_{opt,n}$$

relație ce este în acord cu cea prescrisă de *teorema virialului*.

Teorema virialului, poate fi ilustrată prin considerarea energiei totale ca fiind compusă din termenii cinetici și potențiali, aceștia depinzând de a doua și prima putere a deplasării spațiale din poziția de echilibru

$$\boxed{E_{tot} = E_{kin} + E_{pot}}$$

$$E_{kin} \propto x^2 ; E_{pot} \propto x$$

Apoi, dacă spațiul este modificat (scalat) parametric (de exemplu în cursul stabilizării, optimizării atomice)

$$x \rightarrow \lambda x, \lambda \in \mathfrak{R}$$

energia totală devine

$$E_{tot}^\lambda = \lambda^2 E_{kin} + \lambda E_{pot}$$

Aplicând asupra acestei ultime relații condiția de echilibru

$$\left. \frac{\partial E_{tot}^\lambda}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = 0$$

se găsesc relațiile generale

$$E_{kin} = -0.5 E_{pot} = -E_{tot}$$

este ceea ce afirmă teorema virialului.

Observăm că pentru un potențial central (cu posibilitatea de generalizare) variația energiei potențiale este corect considerată ca fiind proporțională cu deplasarea spațială a pozițiilor de echilibru în timp (ca mai sus) deoarece poate fi scrisă ca lucrul mecanic efectuat de forța de gradient prin relația consacrată

$$\Delta E_{pot} = F \cdot \Delta x = -\partial_x V(x) \cdot \Delta x$$

Astfel, demonstrația de mai sus redă în general teorema virialului.

I.6: Corespondența Cuanto-Clasică

I.6.1. Principiul de corespondență Bohr

Întorcându-ne la descrierea atomului Bohr se poate scrie formula frecvenței undelor emise (fotoni) când tranziția are loc între două stări din atomul respectiv

$$\begin{aligned} \nu_{n_1 \rightarrow n_2} &= \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{m_0 e_0^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_\infty c Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ &= R_\infty c Z^2 \frac{(n_2 - n_1)(n_2 + n_1)}{n_1^2 n_2^2}, \quad n_2 > n_1 \end{aligned}$$

Acum, cea mai importantă întrebare este când această frecvență devine eventual egală cu frecvențele asociate cu mișcarea circulară orbitală în stările “1” și “2”, respectiv. Pentru a răspunde trebuie să observăm cum cuantificarea Bohr are la bază imaginea clasică a momentului cinetic orbital al electronului la o distanță optimă față de nucleu, cu viteza unghiulară $\dot{\phi}$ și frecvența f ; de exemplu, energia cinetică optimă se scrie

$$T_{opt,n} = \frac{m_0 v_{opt,n}^2}{2} = \frac{1}{2} m_0 (r_{opt,n} \dot{\phi})^2 = \frac{1}{2} m_0 r_{opt,n}^2 (2\pi f_n)^2$$

de unde avem

$$f_n = \frac{1}{2\pi \hbar n} \frac{e_0^4 m_0}{(4\pi \epsilon_0)^2 \hbar^2} \left(\frac{Z}{n} \right)^2 = \frac{2T_{opt,n}}{nh} = \frac{2R_\infty c Z^2}{n^3}$$

Acum, relația între frecvența de tranziție $\nu_{n_1 n_2}$ și cea “clasică” asociată stărilor cuantificate n_1 și n_2 , anume f_{n_1} și f_{n_2} , poate fi clarificată în două cazuri limită.

- Când este vorba de diferența dintre două stări consecutive, de ex. $\Delta n = n_2 - n_1 = 1$ și $n_1, n_2 \gg 1$, avem într-un sens asimptotic că $n_1 \cong n_2$ conducând la echivalența

$$\nu_{n_1 \cong n_2} = \frac{2R_\infty c Z^2}{n_1^3} = f_{n_1} = \frac{2R_\infty c Z^2}{n_2^3} = f_{n_2}$$

- Când nu este vorba de două stări consecutive, de ex. $\Delta n = n_2 - n_1 > 1$ și $n_1, n_2 \gg 1$ avem că $n_1 \cong n_2 \gg \Delta n$ și obținem relația clasic-cuantică

$$\nu_{n_1 \equiv n_2} = \frac{2R_\infty cZ^2}{n_1^3} \Delta n = \frac{2R_\infty cZ^2}{n_2^3} \Delta n = f_{n_1 \equiv n_2} \Delta n$$

De aceea, regula este că cu cât nivelele cuantificate sunt mai înalte (cuantificate de numere mari de cuantificare) cu atât frecvențele cuantificate se apropie de cele clasice, stabilind așa numitul *principiu de corespondență Bohr* între „lumile” clasice și cuantice.

O formă practică a principiului de corespondență Bohr poate fi descrisă dacă introducem diferența stărilor de tranziție cuantificate

$$\Delta I = h\Delta n$$

care combinată cu principiul tranziției cuantificate a lui Bohr (și Einstein)

$$\Delta E = h\nu_{\Delta n}$$

furnizează frecvența cuantificată sub forma

$$\nu_{\Delta n} = \frac{\Delta E}{\Delta I} \Delta n$$

care trebuie comparată cu frecvența clasică a stării cu E_n

$$f_n = \frac{1}{h} \frac{dE_n}{dn} = \frac{dE_n}{dI} = \frac{\nu_{\Delta n}}{\Delta n}$$

Se observă că ambele frecvențe se apropie una de cealaltă când pantele secantelor liniilor spectrale sunt egale cu pantele tangentelor dreptelor determinate de punctele inițiale și finale de pe graficul

$$E_n = E_n(I_{n,\varphi})$$

fiind aici $I_{n,\varphi}$ recunoscută ca integrala de fază

$$I_{n,\varphi} = \oint p_\varphi d\varphi = nh$$

depinzând de impulsul unghiular cuantificat

$$p_\varphi = n\hbar = m_0 r_{opt,n} \dot{\varphi}$$

ce intervine în cuantificarea energiei cinetice de mai sus. De notat că alături de integrala radială

$$I_{n,r} = \oint p_r dr = nh$$

cele două cuantificări (radiale & orbitale) redau modelul Broglie-Heisenberg-Bohr al atomului de Hidrogen. De asemenea observăm că în timp ce modelul Bohr consideră integralele unghiulare și radiale ca fiind cuantificate de același număr cuantic n , discriminarea între acestea deschide drumul pentru tratarea eliptică (2D) a mișcării orbitale de tip Sommerfeld.

Tabelul I.6.1. Verificarea principiului de corespondență Bohr pentru nivelele atomului de hidrogen¹.

Stări cuantice		Frecvența pe orbită [s ⁻¹]		Frecvența tranziției [s ⁻¹]
Inițial	Final	Inițial	Final	
2	1	0,82 · 10 ¹⁵	2,47 · 10 ¹⁵	6,58 · 10 ¹⁵
6	5	3,04 · 10 ¹³	4,02 · 10 ¹³	5,26 · 10 ¹³
10	9	6,58 · 10 ¹²	7,71 · 10 ¹²	9,02 · 10 ¹²
25	24	4,21 · 10 ¹¹	4,48 · 10 ¹¹	4,76 · 10 ¹¹
101	100	6,383 · 10 ⁹	6,479 · 10 ⁹	6,576 · 10 ⁹
501	500	5,229 · 10 ⁷	5,245 · 10 ⁷	5,261 · 10 ⁷

Tabelul I.6.1 ilustrează principiul de corespondență cuanto-clasic al lui Bohr.

I.6.2. Legea Moseley și Periodicitatea Spectrului Atomic

Termenul spectral în cazul modelului atomic Bohr

$$T_n = \frac{R_\infty Z^2}{n^2}$$

ne permite să rescriem tranziția spectrală pentru numărul de undă (numit principiul lui *Rayleigh-Ritz*)

$$\tilde{\nu}_{n_1 n_2} = \frac{1}{\lambda_{n_1 n_2}} = \frac{\Delta E_{n_1 n_2}}{hc} = T_{n_1} - T_{n_2}$$

¹ A se vedea H. E. White, *Introduction to Atomic Spectra*, McGraw-Hill, Inc., New York, 1934, pag. 40

Pentru atomul multielectronic, se introduce constanta de ecranare σ

$$T_n^* = \frac{R_\infty (Z - \sigma)^2}{n^2}$$

Această relație poate fi transformată într-una liniară depinzând de Z

$$\sqrt{\frac{T_n^*}{R_\infty}} = \frac{1}{n} (Z - \sigma)$$

cu o interpretare fundamentală pentru perioadele și grupele tabelului periodic: dacă crește numărul atomic Z , crește și radicalul raportului dintre termenul spectral și constanta lui Rydberg. Pentru aplicațiile practice, în locul termenului spectral se folosește frecvența, astfel că, în general avem

$$\nu_{n_1 n_2} = \frac{c}{\lambda_{n_1 n_2}} = c(T_{n_1} - T_{n_2}) = cR_\infty \left[\frac{(Z - \sigma_1)^2}{n_1^2} - \frac{(Z - \sigma_2)^2}{n_2^2} \right]$$

de unde, aproximând constantele de ecranare ca fiind egale $\sigma_1 \cong \sigma_2 = \sigma$, rezultă forma simplificată a radicalului frecvenței ca funcție de numărul atomic Z , legea lui Moseley

$$\sqrt{\nu_{n_1 n_2}} = (Z - \sigma) \sqrt{cR_\infty \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]}$$

Pentru liniile K_α ($n_1=1$, $n_2=2$) constanta de ecranare poate fi considerată $\sigma \cong 1$, ceea ce duce la formula Moseley de tipul

$$\sqrt{\nu_{K\alpha}} = \frac{(Z-1)}{2} \sqrt{3cR_\infty} \cong (Z-1) \sqrt{2,48 \times 10^{15} \text{ (Hz)}}$$

În Tabelul I.6.2 este redată pentru liniile K_α o comparație a datelor experimentale cu cele teoretice calculate pe baza relației

$$h\nu_{K\alpha} \cong 13,6[eV] \frac{3}{4} (Z-1)^2 = 10,2(Z-1)^2 [eV]$$

În cele din urmă, observăm că diferența între expresia termenului spectral și frecvență în legea lui Moseley corespunde conceptual aceleia dintre frecvența de mișcare pe orbită și frecvența de tranziție (Bohr) între două nivele.

Tabelul I.6.2. Date experimentale pentru liniile tranzițiilor $K\alpha_2$ (sau KL_2 : tranziția de pe nivelul L_2 cu $n=2$, $l=1$ și $j=1/2$ pe nivelul K cu $n=1$ și $l=0$): energia razelor X , în eV, cu incertitudinile experimentale în paranteză, este comparată cu cele calculate pe baza legii lui Moseley, pentru elementele din a treia și a patra perioadă.²

Z	Element	$K\alpha_2$ [eV]	
		Experimental (incertitudine)	Calculat
11	Na	1040,98(12)	1020
12	Mg	1253,437(13)	1234,2
13	Al	1486,295(10)	1468,8
14	Si	1739,394(34)	1723,8
15	P	2012,70(48) *	1999,2
16	S	2306,700(38)	2295
17	Cl	2620,846(39)	2611,2
18	Ar	2955,566(16)	2947,8
19	K	3311,1956(60)	3304,8
20	Ca	3688,128(49)	3682,2
21	Sc	4085,9526(85)	4080
22	Ti	4504,9201(94)	4498,2
23	V	4944,671(59)	4936,8
24	Cr	5405,5384(71)	5395,8
25	Mn	5887,6859(84)	5875,2
26	Fe	6391,0264(99)	6375
27	Co	6915,5380(39)	6895,2
28	Ni	7461,0343(45)	7435,8
29	Cu	8027,8416(26)	7996,8
30	Zn	8615,823(73)	8578,2
31	Ga	9224,835(27)	9180
32	Ge	9855,42(10)	9802,2
33	As	10507,50(15)	10444,8
34	Se	11181,53(31)	11107,8
35	Br	11877,75(34)	11791,2
36	Kr	12595,424(56)	12495

* Interpolat din elementele vecine.

Mai mult, legea lui Moseley poate fi considerată ca bază cuantică pentru exprimarea numărului atomic Z prin informații de structură cuantică incluzând termeni spectrali, energii, constante de ecranare; cu alte cuvinte, numărul atomic Z poate fi privit ca o măsură a structurii interne cuantificate, prezentată sub forma unei constante specifice pentru atom.

² Date experimentale de la adresa: <http://physics.nist.gov/PhysRefData>

I.7: Ecuatii cuantice

I.7.1. Operatorii Impuls și Energie

Din expresia funcției de undă/pachetului de unde de Broglie în spațiul 3D identificăm la momentul $t = 0$ funcțiile

$$u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}, \quad \bar{u}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$$

cu produsul scalar extins pe coordonatele carteziene

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = p_x x + p_y y + p_z z$$

ceea ce permite re-scrierea funcției de undă sub forma asociată unui produs scalar generalizat (integral) în spațiul impulsului

$$\psi_0(\mathbf{p}) = \int_{(\infty)} \bar{u}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} := (u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \psi_0(\mathbf{r}))$$

sau al coordonatei

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \int_{(\infty)} u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$

O asemenea situație neobișnuită este posibilă prin faptul că funcția de undă $u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ nu este asimilată cu o funcție de undă obișnuită deoarece nu îndeplinește condiția de normalizare (integrala pătratului funcției de undă diverge)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{u}_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r} \rightarrow \infty$$

deși este indefinit derivabilă în coordonată

$$\frac{d^n}{dx^n} u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \left(-\frac{i}{\hbar} p_x \right)^n u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$$

și cu o valoare finită pentru derivate de ordinul 0 și n

$$|u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})| = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad \left| \frac{d^n}{dx^n} u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \right| = \left(\frac{p_x}{\hbar} \right)^n \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$$

Asemenea funcții sunt numite *distribuții*, generalizând funcțiile pătrat integrabile (distribuțiile de probabilitate) și funcțiile simplu integrabile (funcțiile de undă simple), în sensul integrării Lebesgue

$$\underbrace{\mathcal{L}(\mathcal{R}_r)}_{\int_{(\infty)} f dr < \infty} \subset \underbrace{\mathcal{L}^2(\mathcal{R}_r)}_{\int_{(\infty)} f^2 dr < \infty} \subset \underbrace{\mathcal{D}(\mathcal{R}_r)}_{\int_{(\infty)} f^2 dr \rightarrow \infty}$$

cu un rol deosebit în descrierea cuantică a complexului undă-particulă și a fenomenelor asociate.

Faptul că funcția $u_p(r)$ este într-adevăr o distribuție temperată poate fi de asemenea ilustrat și din forma auto-produsului scalar

$$(u_{p'}, u_p) = \int_{(\infty)} \bar{u}_{p'}(\mathbf{r}) u_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

cu rezultatul o altă funcție de distribuție, funcția (delta) Dirac.

Mai mult, funcția $u_p(r)$ poate fi considerată un caz special de funcție de undă din “nucleul” pachetului de unde Broglie

$$\vartheta_t(\mathbf{r}) = u_p(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)}$$

Prin derivări temporale și spațiale ale acestei funcții de undă se obțin ecuațiile de propagare

$$\frac{\partial}{\partial t} \vartheta_t(\mathbf{r}) = -\frac{i}{\hbar} E \vartheta_t(\mathbf{r}),$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \vartheta_t(\mathbf{r}) = \frac{i}{\hbar} p_x \vartheta_t(\mathbf{r})$$

de unde se pot extrage definițiile pentru operatorii cuantici ai energiei și impulsului

$$\hat{E} \bullet = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bullet,$$

$$\hat{p}_x \bullet = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \bullet$$

De notat că operatorul 3D al impulsului se scrie

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla$$

cu ajutorul operatorului nabra definit pe coordonatele carteziene

$$\nabla = \partial_i \partial^i, \quad \partial^i := \partial / \partial x_i, \quad i = 1(x), 2(y), 3(z).$$

Acești operatori, alături de cei direct dependenți de coordonată

$$\hat{x} = x, \quad \hat{V}(x, t) = V(\hat{x}, t) = V(x, t)$$

sunt foarte importanți în descrierea și modelarea ecuațiilor cuantice (cu valoare măsurabilă sau observabilă).

1.7.2. Ecuația Klein-Gordon și ecuația Schrödinger

Combinând energia și impulsul relativist

$$E = mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}},$$

$$p = mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

pentru eliminarea vitezei se obține forma generală pentru energie

$$E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$$

cu cele două soluții posibile

$$E = \pm \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$$

Pentru particule (imobilizate) de impuls zero ($p = 0$) se formează așa numitele soluții Dirac

$$E = \pm m_0 c^2$$

cea ce generează Marea Dirac de energii pozitive și negative în care evoluează orice particulă substanțială (cu $m_0 \neq 0$); de observat că distanța energetică între

existența particulelor (cu energie pozitivă) și a antiparticulelor (cu energie negativă) colapsează la un singur nivel energetic în cazul fotonilor ($m_0 \rightarrow 0$).

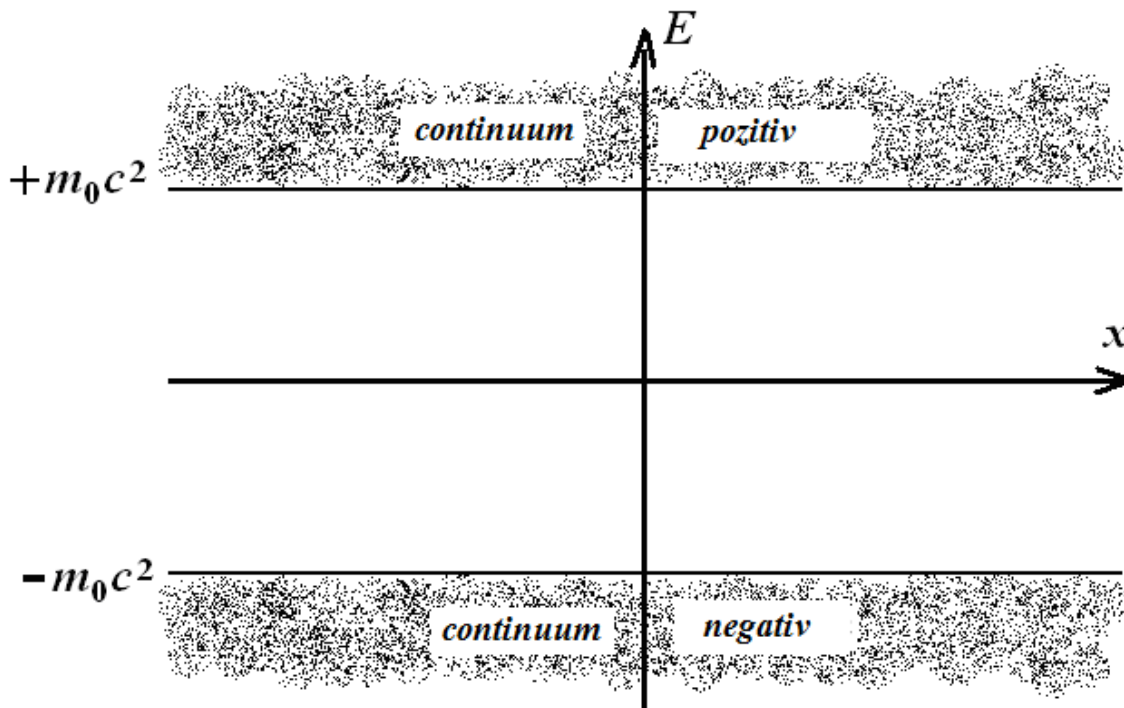


Figura I.7.1. Groapa energetică ($2m_0c^2$) ce separă forma pozitivă ($E > +m_0c^2$) de cea negativă ($E < -m_0c^2$) ("marea lui Dirac") pentru energiile unei particule relativiste.

Oricum, prin aplicarea principiului de corespondență pentru pătratul energiei totale, devenit astfel operator, asupra unei funcții de undă $\psi_t(\mathbf{r})$

$$\hat{E}^2 \psi_t(\mathbf{r}) = c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 \psi_t(\mathbf{r}) + m_0^2 c^4 \hat{1} \psi_t(\mathbf{r})$$

conduce la așa numita ecuație Klein-Gordon

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi_t(\mathbf{r}) = \left[\nabla^2 + \left(\frac{m_0 c}{\hbar} \right)^2 \right] \psi_t(\mathbf{r})$$

ce se poate rezuma în forma (1+3)D

$$\left[\square + \left(\frac{m_0 c}{\hbar} \right)^2 \right] \psi_t(\mathbf{r}) = 0$$

unde D'Alambertianul a fost definit pentru metrica relativistă ($x_0=c \cdot t$, $x_1=x$, $x_2=y$, $x_3=z$) $\approx (+, -, -, -)$

$$\square = \partial_\mu \partial^\mu = \partial_0^2 - \partial_i \partial^i, \quad \partial^{\mu/i} = \partial / \partial x_{\mu/i}, \quad \mu = 0, 1, 2, 3; \quad i = \overline{1, 3}$$

În cazul mișcării nerelativiste, relația energie-impuls relativistă pentru particule (în Marea Dirac pozitivă) este rescrisă cu ajutorul dezvoltării în serie de ordinul I în jurul raportului $v/c \cong 0$

$$(1+a)^{1/2} \Big|_{a \rightarrow 0} \cong 1 + a/2$$

generând relația actuală

$$E \cong m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0}$$

Când mișcarea (electronică) este descrisă de un potențial, să spunem $V(\mathbf{r})$, expresia de mai sus poate fi modificată astfel ca forma energiei să nu se modifice decât cu translația $[-m_0 c^2 + V(\mathbf{r})]$

$$E \cong V(\mathbf{r}) + \frac{p^2}{2m_0}$$

Acum, trecând ultima expresie în registrul operatorilor, prin aplicarea definițiilor operatorilor pentru energie și impuls asupra funcției de undă obținem ecuația Schrödinger temporală

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_t(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_t(\mathbf{r})$$

unde, de această dată, s-a introdus operatorul Laplacian cu forma

$$\nabla^2 = \partial_i \partial^i, \quad \partial^i = \partial / \partial x_i, \quad i = \overline{1, 3}$$

Această ecuație stă la baza fenomenelor nerelativiste cuantice în care este implicat electronul, în atomi, molecule, corp solid.

I.8: Consecințele ecuației Schrödinger

I.8.1. Spinul electronic și fonic

Ecuția Klein-Gordon și ecuația Schrödinger pentru funcția de undă fonică și electronică permit, respectiv, prin comparația simetriei transformării spațio-temporale pe care cu necesitate trebuie să o respecte, introducerea așa numitei proprietăți de spin s ; În cazul mișcării libere, $m_0c^2 \rightarrow 0$ pentru fotoni și $V(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ pentru electroni, ecuațiile aferente de evoluție spațio-temporală se pot scrie

$$\frac{\partial^{2s(\gamma)}}{\partial t^{2s(\gamma)}} \psi_t(\mathbf{r}) = c^2 \nabla^2 \psi_t(\mathbf{r}),$$

$$\frac{\partial^{2s(e)}}{\partial t^{2s(e)}} \psi_t(\mathbf{r}) = \frac{i\hbar}{2m_0} \nabla^2 \psi_t(\mathbf{r})$$

de unde se recunoaște *cuantificarea spinului fonic și electronic*

$$s(\gamma) = 1, \quad s(e) = \frac{1}{2}$$

văzute ca puteri formale ce mențin simetria între evoluțiile (variațiile) temporale și spațiale pentru foton și electron, respectiv, pentru a fi în concordanță cu ecuațiile operaționale deduse. Astfel că putem afirma că:

- Spinul este un concept intrinsec transformărilor spațio-temporale;
- Valoarea spinului depinde de nivelul relativist sau nerelativist al ecuației funcției de undă pentru particula vizată;
- Spinului conține, atât pentru nivelele relativiste cât și pentru nerelativiste, caracterul cuantic al evoluției particulei în cauză.

I.8.2. Eigen-funcții și eigen-valori

În general, funcția de undă poate fi temporal factorizată sub forma

$$\psi_t(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

În primă instanță, înlocuind această formă în ecuația Schrödinger temporală – se generează o formă redusă a sa

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_0(\mathbf{r}) = E \psi_0(\mathbf{r})$$

numită ecuația Schrödinger staționară ce se poate și mai mult rezuma sub formă operatorială, deosebit de utilă în formularea unei probleme de valori proprii

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

unde ψ este așa numita funcție proprie, iar E valoarea proprie generată de spectrul Hamiltonianului

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

cu $V(\mathbf{r})$ potențialul extern aplicat. În mod similar, ecuația de valori proprii corespunzătoare ecuației Schrödinger temporală se scrie

$$\hat{H}\psi = i\hbar\partial_t\psi$$

cu ajutorul notației prescurtate pentru derivata temporală

$$\partial_t := \frac{\partial}{\partial t}$$

I.8.3. Teorema densității de curent de probabilitate

TEOREMĂ: Ecuația Schrödinger este compatibilă cu conservarea sarcinii la nivelul densității de probabilitate.

Mai întâi, să explicăm ce înseamnă “conservarea la nivelul densității de probabilitate” într-un mod analitic. Dacă se consideră o regiune de volum din spațiu, notată cu Γ_{Σ} , aceasta este caracterizată de densitatea de probabilitate de localizare

$$\wp_t(\Gamma_{\Sigma}) = \int_{\Gamma_{\Sigma}} |\psi_t(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

pentru un sistem electronic cu funcția de undă normalizată

$$1 = \int_{(\infty)} |\psi_t(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

notând că atunci când tot spațiul este implicat condiția de normalizare nu depinde de timp.

De aceea, variația în timp a probabilității $\rho(\Gamma_\Sigma)$ produce apariția unui curent al densității de probabilitate

$$\frac{d}{dt}\rho_t(\Gamma_\Sigma) = -\oint_{\Sigma} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) d\boldsymbol{\sigma}_\Sigma$$

unde semnul minus marchează diminuarea localizării sarcinii în regiunea Γ_Σ , și respectiv creșterea densității de probabilitate a sarcinii în afara acestei regiuni, asociată cu creșterea curentului densității de probabilitate (electronice) în regiunea complementară ($\infty \setminus \Gamma_\Sigma$).

Ecuția de mai sus poate fi rescrisă în forma echivalentă

$$\frac{d}{dt} \int_{\Gamma_\Sigma} |\psi_t(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = -\oint_{\Sigma} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) d\boldsymbol{\sigma}_\Sigma$$

și, mai mult, prin introducerea divergenței curentului densității de probabilitate devine

$$\int_{\Gamma_\Sigma} \frac{d}{dt} |\psi_t(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = -\int_{\Gamma_\Sigma} \text{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

Atunci, ecuația curentului densității de probabilitate este

$$\frac{d}{dt} \rho_t(\mathbf{r}) + \text{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0$$

recunoscând că

$$\rho_t(\mathbf{r}) = |\psi_t(\mathbf{r})|^2$$

în orice regiune din spațiu.

În continuare, din ecuația Schrödinger, se poate deduce ecuația conservării curentului densității de probabilitate. Se consideră cele două forme ale ecuației Schrödinger temporală (directă și conjugată) implicând funcția de undă și conjugata acesteia

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \psi^* \nabla^2 \psi + V \psi^* \psi = i\hbar \psi^* \partial_t \psi;$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \psi \nabla^2 \psi^* + V \psi \psi^* = -i\hbar \psi \partial_t \psi^*$$

Diferența ecuațiilor de mai sus conduce la expresia

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) = i\hbar (\psi^* \partial_t \psi + \psi \partial_t \psi^*)$$

care poate fi rearanjată și astfel

$$\frac{i\hbar}{2m_0} \nabla (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \partial_t (\psi^* \psi)$$

Acum, înlocuind densitatea de probabilitate electronică

$$\rho_e = (-e) \psi^* \psi$$

și prin identificarea curentului densității de probabilitate electronică

$$\mathbf{j}_e = (-e) \mathbf{j} = (-e) \frac{i\hbar}{2m_0} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$$

se obține imediat legea conservării densității de probabilitate de sarcină

$$\partial_t \rho_e + \text{div} \mathbf{j} = 0$$

ceea ce corespunde la nivel cuantic legii electromagnetice pentru conservarea curentului (de sarcină).

I.9: Operatori de tip Hermitic

Un operator general \hat{A} se spune că este *hermitic* sau *self-adjoint* și se scrie

$$\hat{A}^+ = \hat{A}$$

dacă respectă relația integrală

$$\int \psi^* (\hat{A}\psi) d\Gamma = \int \psi (\hat{A}\psi)^* d\Gamma = \int (\hat{A}\psi)^* \psi d\Gamma$$

cu $d\Gamma$ unitatea de volum.

Ca exemplu, să verificăm calitatea hermitică a operatorilor de coordonată, de impuls și a Hamiltonianului. Operatorul de poziție rezultă imediat hermitic

$$\hat{x}^+ = \hat{x}$$

pentru că respectă identitățile succesive

$$\int \psi^* \hat{x} \psi dx = \int \psi^* x \psi dx = \int \psi x \psi^* dx = \int \psi (x \psi)^* dx = \int \psi (\hat{x} \psi)^* dx$$

unde $x=x^*$ datorită naturii sale reale; operatorul impuls este de asemenea hermitic

$$\hat{p}_x^+ = \hat{p}_x$$

prin satisfacerea identităților integrale

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{p}_x \psi dx &= \int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx = -i\hbar \int \left[\frac{\partial}{\partial x} (\psi^* \psi) - \psi \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \right] dx \\ &= -i\hbar \int \frac{\partial}{\partial x} (\psi^* \psi) dx + \int \psi \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi^* dx \\ &= -i\hbar \underbrace{\left(\psi^* \psi \right)_{-\infty}^{+\infty}}_0 + \int \psi \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^* \psi^* dx = \int \psi (\hat{p}_x \psi)^* dx \end{aligned}$$

Pentru pătratul operatorului impuls, proprietatea hermitică este evidentă

$$\hat{p}_x^2 \bullet = \hat{p}_x (\hat{p}_x) \bullet = i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \bullet = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \bullet$$

deoarece acesta se prezintă ca un operator real.

Astfel, operatorul Hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$$

fiind o sumă de operatori hermitici rezultă că este un operator hermitic

$$\hat{H}^+ = \hat{H} .$$

Proprietatea hermitică a Hamiltonianului mai poate fi verificată și prin folosirea relației obținută din echivalența

$$\begin{aligned} \partial_t \int \psi^* \psi d\Gamma &= 0 \\ \Leftrightarrow \int (\partial_t \psi^*) \psi d\Gamma + \int \psi^* (\partial_t \psi) d\Gamma &= 0 \end{aligned}$$

în combinație cu varianta directă sau conjugată a ecuației Schrödinger temporală

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= i\hbar \partial_t \psi , \\ (\hat{H}\psi)^* &= -i\hbar \partial_t \psi^* \end{aligned}$$

de unde rezultă direct condiția de hermiticitate pentru Hamiltonian ca fiind îndeplinită

$$\int (\hat{H}\psi)^* \psi d\Gamma = \int \psi^* (\hat{H}\psi) d\Gamma$$

În general, proprietatea hermitică este asociată cu operatori care corespund observabilelor. Aceasta este ușor de verificat definind valoarea observată a operatorului drept valoarea medie

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\Gamma$$

pentru o stare proprie (eigen-stare) normalizată (în sens Born)

$$1 = \int \psi^* \psi d\Gamma$$

Pentru dispersia observată valoarea sa medie se scrie succesiv

$$\begin{aligned} \langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle &= \int \psi^* (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \psi d\Gamma \\ &= \int \psi^* (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi d\Gamma \\ &= \int [(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi]^* (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi d\Gamma \\ &= \int |(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi|^2 d\Gamma \end{aligned}$$

devenind minimă (zero) atunci când operatorul hermitic satisface problema de valori proprii

$$\hat{A}\psi = a_\psi \psi, \quad a_\psi = \langle \hat{A} \rangle_\psi$$

În continuare se pune *problema superpoziției*: cum se comportă eigen-funcțiile (funcțiile proprii) unui aceluiași operator ce au în comun aceleași eigen-valori (valori proprii), numite și funcții degenerate pentru eigen-stări (stări proprii) degenerate, dacă sunt compuse (suprapuse) liniar? Pentru a răspunde vom considera două eigen-funcții

$$\hat{A}\phi_{1,2} = a\phi_{1,2}$$

producând prin superpoziție funcția de undă

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2, \quad c_{1,2} \in \mathfrak{S}$$

Apoi, se poate verifica direct că eigen-problema operatorului se conservă și la nivelul superpoziției, prin echivalențele

$$\hat{A}\psi = \hat{A}(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) = c_1\hat{A}\phi_1 + c_2\hat{A}\phi_2 = a(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) = a\psi$$

conducând la generalizarea

$$\exists \hat{A}\phi_n = a\phi_n, \quad n = \overline{1, g} \Rightarrow \forall \psi_g = \sum_{n=1}^g c_n \phi_n, \quad c_n \in \mathfrak{S} \quad \left| \quad \hat{A}\psi_g = a\psi_g \right.$$

Într-un context general, se poate spune că eigen-valoarea a este de g -ori degenerată, dacă există g eigen-funcții liniar independente care satisfac relația de închidere

$$\sum_{n=1}^g c_n \phi_n = 0 \Leftrightarrow c_1 = c_2 = \dots = c_g = 0$$

toate având aceeași eigen-valoare. Superpoziția lor conduce la o altă eigen-funcție a aceluiași operator, cu aceeași eigen-valoare, ceea ce în teoria cuantică s-a consacrat drept *principiul superpoziției*.

Rămâne eventual de demonstrat condiția de hermiticitate pentru superpoziția celor g -eigen-funcții în eigen-funcția ψ_g . Expresia pentru hermiticitate

$$\int \psi_g^* (\hat{A} \psi_g) d\Gamma = \int (\hat{A} \psi_g)^* \psi_g d\Gamma$$

se rescrie cu forma generală a superpoziției

$$\int \sum_{m=1}^g c_m^* \phi_m^* \left(\hat{A} \sum_{n=1}^g c_n \phi_n \right) d\Gamma = \int \left(\hat{A} \sum_{m=1}^g c_m \phi_m \right)^* \sum_{n=1}^g c_n \phi_n d\Gamma$$

ceea ce se reduce la

$$\sum_{m,n=1}^g c_m^* c_n \left[\int \phi_m^* (\hat{A} \phi_n) d\Gamma - \int (\hat{A} \phi_m)^* \phi_n d\Gamma \right] = 0$$

de unde rezultă condiția generală de hermiticitate pentru un operator – validă și la nivelul eigen-funcțiilor degenerate

$$\int \phi_m^* (\hat{A} \phi_n) d\Gamma = \int (\hat{A} \phi_m)^* \phi_n d\Gamma$$

În continuare se consideră două funcții de undă, ambele având eigen-valori ale aceluiași operator hermitic, dar ale căror eigen-valori sunt diferite

$$\hat{A} \psi_n = a_n \psi_n, \hat{A} \psi_m = a_m \psi_m, a_n \neq a_m$$

În aceste condiții, cum ar trebui să fie eigen-funcțiile ψ_n, ψ_m ? Răspunsul este că trebuie să fie *ortogonale*, iar demonstrația este expusă în continuare. Se pornește de la o eigen-funcție și se multiplică eigen-problema sa (să zicem la

stânga) cu conjugata celeilalte eigen-funcții și apoi se integrează pe spațiul de existență; se obține relația

$$\int \psi_m^* (\hat{A} \psi_n) d\Gamma = a_n \int \psi_m^* \psi_n d\Gamma$$

și în mod analog și conjugata sa complexă (a nu se uita că a_n este o valoare reală)

$$\int \psi_m (\hat{A} \psi_n)^* d\Gamma = a_n \int \psi_m \psi_n^* d\Gamma$$

Considerând interschimbarea de indici în ultima expresie, $m \leftrightarrow n$

$$\int \psi_n (\hat{A} \psi_m)^* d\Gamma = a_m \int \psi_m^* \psi_n d\Gamma$$

precum și proprietatea hermitică a operatorului implicat ultima ecuație se mai scrie

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n d\Gamma = a_m \int \psi_m^* \psi_n d\Gamma$$

care, prin scădere față de prima de mai sus generează ecuația

$$0 = (a_n - a_m) \int \psi_m^* \psi_n d\Gamma$$

Cum eigen-valorile sunt diferite, ecuația se rezolvă doar dacă funcțiile aparținând aceluiași operator hermitic satisfac condiția de orto-normare

$$\int \psi_m^* \psi_n d\Gamma = \delta_{mn}$$

cu notația delta-Kronecker

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n \\ 0, & m \neq n \end{cases}$$

Folosirea proprietăților hermitice și a eigen-problemelor operatoriale contribuie la demonstrarea teoremelor cuantice specifice.

I.10: Teorema lui Ehrenfest

TEOREMĂ: Operatorii hermitici ai coordonatei și impulsului satisfac legile de mișcare Newtoniene

$$\dot{x} = p_x / m_0 \dots \text{ecuația cinetică a mișcării,}$$

$$\dot{p}_x = F_x = -\partial_x V(x) \dots \text{ecuația dinamică a mișcării}$$

sub forma mediilor cuantice asociate.

Demonstrația se bazează pe evaluarea evoluției în timp pentru valoarea așteptată a unui operator hermitic dat

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \partial_t \int \psi^* \hat{A} \psi d\Gamma \\ &= \int (\partial_t \psi^*) \hat{A} \psi d\Gamma + \int \psi^* (\partial_t \hat{A}) \psi d\Gamma + \int \psi^* \hat{A} (\partial_t \psi) d\Gamma \\ &= \int \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right)^* \hat{A} \psi d\Gamma + \langle \partial_t \hat{A} \rangle + \int \psi^* \hat{A} \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right) d\Gamma \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \int \psi^* \hat{H} \hat{A} \psi d\Gamma + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* \hat{A} \hat{H} \psi d\Gamma + \langle \partial_t \hat{A} \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* [\hat{A}, \hat{H}] \psi d\Gamma + \langle \partial_t \hat{A} \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + \langle \partial_t \hat{A} \rangle \end{aligned}$$

ceea ce generează ecuația temporală a operatorului în cauză

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + i\hbar \langle \partial_t \hat{A} \rangle$$

În continuare vom aplica această ecuație operatorilor coordonată și impuls. Totuși, deoarece în privința impulsului apare operatorul pătratic al acestuia apare necesitatea manipulării comutatorilor între operatori compuși; regula de distribuție a multiplicității în comutator este însă extrem de simplă și ușor de verificat

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

Astfel, pentru operatorul coordonată avem succesiv

$$[\hat{x}, \hat{H}] = \left[\hat{x}, \frac{1}{2m_0} \hat{p}_x^2 \right] + \underbrace{[\hat{x}, V(\hat{x})]}_0 = \frac{1}{2m_0} \underbrace{[\hat{x}, \hat{p}_x]}_{i\hbar} \hat{p}_x + \frac{1}{2m_0} \hat{p}_x \underbrace{[\hat{x}, \hat{p}_x]}_{i\hbar} = \frac{i\hbar}{m_0} \hat{p}_x$$

Ultima expresie se înlocuiește în ecuația temporală a operatorilor de mai sus în imaginea Schrödinger pentru operatori ce nu depind de timp, ceea ce implică și satisfacerea proprietății

$$\langle \partial_t \hat{x} \rangle = 0$$

care, împreună, redau dependența în timp a operatorului coordonată prin intermediul ecuației

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \frac{1}{m_0} \langle \hat{p}_x \rangle$$

ceea ce corespunde cu definiția clasică a impulsului, aici în termenii valorilor medii cuantice.

În același mod se tratează și cazul operatorului impuls pentru care evaluăm mai întâi comutatorul

$$\begin{aligned} [\hat{p}_x, \hat{H}] &= \left[\hat{p}_x, \frac{1}{2m_0} \hat{p}_x^2 \right] + [\hat{p}_x, V(\hat{x})] \\ &= \frac{1}{2m_0} \underbrace{[\hat{p}_x, \hat{p}_x]}_0 \hat{p}_x + \frac{1}{2m_0} \hat{p}_x \underbrace{[\hat{p}_x, \hat{p}_x]}_0 + [\hat{p}_x, V(\hat{x})] \\ &= [\hat{p}_x, V(\hat{x})] \end{aligned}$$

unde, ultimul comutator se evaluează prin regula generală de acțiune a operatorului impuls asupra unei funcții de coordonată

$$\underbrace{[\hat{p}_x, f(\hat{x})]}_{\mapsto} \varphi = [-i\hbar \partial_x, f(x)] \varphi = -i\hbar \partial_x [f(x)\varphi] + i\hbar f(x) \partial_x \varphi = \underbrace{-i\hbar [\partial_x f(x)]}_{\uparrow} \varphi$$

Cu aceasta comutatorul impuls- Hamiltonian devine

$$[\hat{p}_x, \hat{H}] = -i\hbar \partial_x V(x)$$

care, combinat din nou cu imaginea Schrödinger în care are loc proprietatea

$$\langle \partial_t \hat{p}_x \rangle = -i\hbar \langle \partial_t (\partial_x) \rangle = 0$$

generează, din ecuația generală a evoluției temporale operatoriale, ecuația redusă

$$\partial_t \langle \hat{p}_x \rangle = -\langle \partial_x V(x) \rangle$$

cea ce corespunde cu a doua parte a teoremei lui Ehrenfest, legea lui Newton a dinamicii în variantă operatorială mediată cuantic.

Teorema lui Ehrenfest arată că descriptorii cuantici sunt compatibili cu cei din mecanica clasică în ceea ce privește operatorii de coordonată, impuls și Hamiltonian, corespondența dintre legile clasice și cuantice de mișcare fiind în acord cu principiul de corespondență Bohr, cu câteva lecții în urmă enunțat și ilustrat. Mai mult, legile cuantice ale operatorilor mediați ne spun că ceea ce putem ști din descrierea mecanic-cuantică a Naturii nu se referă la o evoluție deterministă (instantanee) ci mai degrabă la una mediată. Putem astfel aserta că *mecanica cuantică ne învață că nu putem cunoaște toate cauzele lumii, dar ne spune totodată că ceea ce nu putem cunoaște nu este necesar pentru a putea explica lumea observată!* – iată un posibil răspuns la una din interogațiile Kantiene fundamentale ale existenței umane (Ce pot cunoaște?).

În fine, merită semnalat că ecuația dependenței temporale a unui operator devine

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \langle \partial_t \hat{A} \rangle$$

dacă acesta comută cu Hamiltonianul sistemului

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0$$

Consecința fundamentală a acestui fapt rezidă în posibilitatea de a găsi eigen-funcțiile unui sistem din eigen-problemele tuturor operatorilor care *comută* cu Hamiltonianul sistemului respectiv. Mai mult, dacă doi operatori redau eigen-valori pentru aceeași eigen-funcție a unui sistem cuantic

$$\hat{A}\psi = a\psi; \hat{B}\psi = b\psi; a, b \in \mathfrak{R}$$

aceștia comută în mod necesar

$$[\hat{A}, \hat{B}]\psi = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi = (ba - ab)\psi = 0$$

Combinând ultimele două idei se concludă că toți operatorii care comută între ei și fiecare în parte cu Hamiltonianul sistemului alcătuiesc așa numitul *set complet al operatorilor comutativi*

$$\text{SCOC: } \{\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{H}\} \mid [\hat{A}, \hat{B}] = 0, \dots, [\hat{A}, \hat{H}] = 0, [\hat{B}, \hat{H}] = 0$$

cu ajutorul căruia toate eigen-valorile și eigen-funcțiile (staționare) ale unui sistem pot fi determinate din eigen-problemele asociate

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

$$\hat{B}\psi = b\psi$$

...

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Aceasta este proprietatea fundamentală a operatorilor și este de o mare importanță în furnizarea *completă* a soluțiilor problemei atomului de Hidrogen – ca exemplu paradigmatic.

I.11: Postulate cuantice

I.11.1. Continuitatea funcției de undă

Fiecare particulă, fie în mișcare liberă sau în stare legată sub acțiunea unui potențial care nu depinde neaparat de timp, poate fi asociată cu o funcție de undă ψ care conține, în principiu, toată informația sistemului; mai mult, această funcție de undă are proprietățile fundamentale

- este o funcție *continuă* de coordonată, pentru toate punctele de existență, inclusiv pentru cele de “întoarcere” clasic-cuantice

$$\lim_{x>a} \psi(x) = \lim_{x<a} \psi(x), \forall a \in \mathfrak{R}$$

- este o funcție *derivabilă* cel puțin o dată în fiecare punct de existență, și cu derivata continuă

$$\lim_{x>a} \partial_x \psi(x) = \lim_{x<a} \partial_x \psi(x), \forall a \in \mathfrak{R}$$

I.11.2. Eigen-energii și eigen-funcții

Un sistem observabil este reprezentat de o funcție de undă staționară $\psi(x)$ care îndeplinește următoarele condițiile analitice

- este o soluție a ecuației Schrödinger staționară

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

- este normalizată, adică se anulează asimptotic pentru $x \rightarrow \infty$

$$\int \psi^* \psi d\Gamma = 1,$$

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) = \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi^*(x) = 0$$

Acest principiu este asociat cu faptul că toate funcțiile care sunt soluții ale unei ecuații Schrödinger date pot fi combinate liniar conducând la alte (eigen) funcții de undă ale sistemului

$$\exists \varphi_i : \hat{H}\varphi_i = E\varphi_i \Rightarrow \exists \psi = \sum_i c_i \varphi_i, c_i \in \mathfrak{S} \mid \hat{H}\psi = E\psi$$

I.11.3. Funcția de undă și energia optimă

Ecuția Schrödinger staționară poate fi integrată pentru găsirea eigen-valorilor sale, respectându-se principiul variațional al energiei minime a sistemului

$$\delta E = 0, \quad E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\Gamma}{\int \psi^* \psi d\Gamma}$$

cu ψ o funcție de undă staționară potrivită pentru sistemul vizat, în concordanță cu postulatele cuantice anterioare.

Cu acest principiu, aproape toate sistemele naturale pot fi tratate și rezolvate din perspectiva optimizării cuplului funcție de undă – energia sistemului. Unele dintre cele mai reprezentative sisteme electronice (atom, moleculă, solid) vor fi tratate în continuare pe baza exemplificării punerii în act a acestor principii.

I.12: Atomii Hidrogenoizi

I.12.1. Tratatamentul Variațional

Fie funcția de undă staționară caracterizată de doi parametri ce trebuie determinați

$$\psi_Z(C, \alpha, r) = C \exp(-\alpha r)$$

prin aplicarea condițiilor de normalizare a funcției de undă și a variației minime a eigen-energiei.

Pe baza formulei generale a lui “Slater” (a se vedea secțiunea I.12.1)

$$I_k(m) = \int_0^{\infty} r^k e^{-mr} dr = \frac{k!}{m^{k+1}}, \quad \forall k \in N \ \& \ m \in C, \operatorname{Re}(m) > 0$$

funcția de undă radială se normalizează astfel

$$1 = \int_0^{\infty} \psi_Z^* \psi_Z r^2 dr = C^2 \int_0^{\infty} e^{-2\alpha r} r^2 dr = C^2 \frac{2!}{(2\alpha)^3} = \frac{C^2}{4\alpha^3}$$

de unde rezultă constanta de normalizare. Cu aceasta funcția de undă se rescrie

$$\psi_Z(\alpha, r) = 2\alpha^{3/2} \exp(-\alpha r)$$

fiind acum o funcție de un singur parametru rămas spre determinare – din principiul variațional al energiei totale

$$E_Z(\alpha) = \int_0^{\infty} \psi_Z^*(\alpha, r) \hat{H} \psi_Z(\alpha, r) r^2 dr$$

cu Hamiltonianul pentru atomul de hidrogen

$$\hat{H}_Z = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{Ze_0^2}{r}, \quad e_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

De notat că pentru o abordare corectă, simetria sferică a atomului de Hidrogen trebuie reflectată și la nivelul formei radiale a Hamiltonianului asociat; pentru a realiza acest deziderat se rescrie termenul Laplacian pe baza legii lui Gauss de transformare integrală suprafață-volum, ținându-se cont de anularea funcției de undă la frontiera infinită a spațiului

$$0 = \int_{\Sigma \rightarrow \infty} (\psi^* \nabla \psi) d\Sigma_V = \int \nabla (\psi^* \nabla \psi) dV = \int \psi^* \nabla^2 \psi dV + \int \nabla \psi^* \nabla \psi dV$$

Din ecuația Gauss rezultă identitatea integrală

$$\int \psi^* \nabla^2 \psi dV = - \int |\nabla \psi|^2 dV$$

ceea ce permite scrierea operatorului radial

$$\int_0^\infty \psi^* \nabla_r^2 \psi r^2 dr = - \int_0^\infty |\partial_r \psi|^2 r^2 dr$$

iar integrala energiei devine

$$\begin{aligned} E_Z(\alpha) &= 2 \frac{\alpha^5 \hbar^2}{m_0} \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r^2 dr - 4\alpha^3 Z e_0^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r dr \\ &= 2 \frac{\alpha^5 \hbar^2}{m_0} \frac{2!}{2^3 \alpha^3} - 4\alpha^3 Z e_0^2 \frac{1}{2^2 \alpha^2} \\ &= \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m_0} - \alpha Z e_0^2 \end{aligned}$$

care supusă principiului variațional

$$0 = \partial_\alpha E_Z(\alpha) = \frac{\alpha \hbar^2}{m_0} - Z e_0^2$$

permite obținerea parametrului α

$$\alpha = \frac{Z e_0^2 m_0}{\hbar^2} = \frac{1}{a_0}$$

în relație inversă cu prima rază Bohr.

Acum, prima funcție de undă radială a atomului de Hidrogen devine

$$\psi_Z(r) = 2a_0^{-3/2} \exp(-r/a_0)$$

la fel și prima (eigen) energie

$$E_{Z,n=1} = -\frac{Z^2 e^4 m_0}{2\hbar^2} = -\frac{Z^2 e^4 m_0}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2 e^4 m_0}{8\epsilon_0^2 \hbar^2}$$

în deplin acord cu formulările Bohr și Schrödinger pentru numărul cuantic $n=1$ în atomul de Hidrogen.

I.12.2. Integrala radială Slater

- $I_k(m) = \int_0^\infty r^k e^{-mr} dr = \frac{k!}{m^{k+1}}, \quad \forall k \in N \ \& \ m \in C, \operatorname{Re}(m) > 0 \quad \dots \quad \text{integrala}$
radială Slater

Rezolvare:

$$\begin{aligned} I_k(m) &= \int_0^\infty \frac{d^k(e^{-mr})}{d(-m)^k} dr = (-1)^k \frac{d^k}{dm^k} \int_0^\infty e^{-mr} dr = (-1)^k \frac{d^k}{dm^k} \left[-\frac{1}{m} e^{-mr} \right]_0^\infty \\ &= (-1)^k \frac{d^k}{dm^k} (m^{-1}) = (-1)^k (-1)^k k! m^{-1-k} = \frac{k!}{m^{k+1}} \end{aligned}$$

I.13: Vibrația moleculară

I.13.1. Tratatamentul Variațional

Starea vibrațională ω a unui sistem molecular 1D este descrisă de Hamiltonianul

$$\hat{H}_\omega = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

în timp ce funcția de undă staționară poate fi descrisă de doi parametrii

$$\psi_\omega(c_1, c_2, x) = c_1 \exp(-c_2 x^2), \quad c_1, c_2 (> 0) \in \mathfrak{R}$$

ce controlează forma parabolică a potențialului armonic considerat (în lungul legăturii chimice într-o moleculă bi-atomică, de exemplu). Aceștia se determină prin implementarea celor două condiții cuantice: normalizarea funcției de undă și principiul variațional al energiei.

Începând cu condiția de normalizare pentru funcția de undă, avem

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\omega^* \psi_\omega dx = c_1^2 \int_0^\infty e^{-2c_2 x^2} dx = c_1^2 \sqrt{\frac{\pi}{2c_2}}$$

$$\Rightarrow c_1 = \left(\frac{2c_2}{\pi} \right)^{1/4}$$

unde am avut în vedere integrala de ordinul 0 de tip Poisson (a se vedea I.13.2).

Continuând cu calculul energiei vibraționale, calculăm succesiv expresiile

$$\begin{aligned} \hat{H}_\omega \psi_\omega &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \partial_x^2 (c_1 e^{-c_2 x^2}) + \frac{c_1}{2} m \omega^2 x^2 e^{-c_2 x^2} \\ &= c_1 c_2 \frac{\hbar^2}{m_0} (e^{-c_2 x^2} - 2c_2 x^2 e^{-c_2 x^2}) + \frac{c_1}{2} m \omega^2 x^2 e^{-c_2 x^2}, \\ \psi_\omega^* \hat{H}_\omega \psi_\omega &= c_1^2 c_2 \frac{\hbar^2}{m_0} (e^{-2c_2 x^2} - 2c_2 x^2 e^{-2c_2 x^2}) + \frac{c_1^2}{2} m \omega^2 x^2 e^{-2c_2 x^2} \end{aligned}$$

$$= c_1^2 c_2 \frac{\hbar^2}{m_0} e^{-2c_2 x^2} + \left(\frac{c_1^2}{2} m \omega^2 - 2c_1^2 c_2^2 \frac{\hbar^2}{m_0} \right) x^2 e^{-2c_2 x^2},$$

$$E_\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\omega^* \hat{H}_\omega \psi_\omega dx$$

$$= c_1^2 c_2 \frac{\hbar^2}{m_0} \sqrt{\frac{\pi}{2c_2}} + \left(\frac{c_1^2}{2} m \omega^2 - 2c_1^2 c_2^2 \frac{\hbar^2}{m_0} \right) \frac{1}{4c_2} \sqrt{\frac{\pi}{2c_2}}$$

$$= c_2 \frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{1}{c_2} \frac{m \omega^2}{8}$$

unde s-au folosit integralele de ordin 0,1 și 2 de tip Poisson (vezi I.13.2). Acum, principiul variațional al energiei totale se poate aplica direct la ultima relație și conduce la valoarea lui c_2

$$0 = \partial_{c_2} E_\omega(c_2) = \frac{\hbar^2}{2m_0} - \frac{1}{c_2^2} \frac{m \omega^2}{8},$$

$$\Rightarrow c_2 = \frac{m_0 \omega}{2\hbar}, \Rightarrow c_1 = \left(\frac{2c_2}{\pi} \right)^{1/4} = \left(\frac{m_0 \omega}{\hbar \pi} \right)^{1/4}$$

ceea ce fixează starea fundamentală a energiei

$$E_0(\omega) = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

asociată cu eigen-funcția vibrațională

$$\psi_0(\omega, x) = \left(\frac{m_0 \omega}{\hbar \pi} \right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m_0 \omega}{2\hbar} x^2 \right)$$

în concordanță cu eigen-energiile cuantice generale și cu determinările eigen-funcțiilor pentru oscilatorul armonic cuantic.

I.13.2. Integrale de tip Poisson

- $I_0(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$... integrala de ordinul 0 de tip Poisson

Rezolvare:

$$\begin{aligned} I_0^2(a) &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy \right) = \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-ar^2} r dr d\varphi = \left(\int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr \right) \left(\int_0^{2\pi} d\varphi \right) \\ &= -\frac{2\pi}{2a} \int_0^{\infty} d(e^{-ar^2}) = -\frac{\pi}{a} (e^{-ar^2})_0^{\infty} = \frac{\pi}{a} \end{aligned}$$

- $I_1(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-ax^2} dx = 0$... integrala de ordinul 1 de tip Poisson

Rezolvare:

$$I_1(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-ax^2} dx = -\frac{1}{2a} \int_{-\infty}^{+\infty} d(e^{-ax^2}) = -\frac{1}{2a} (e^{-ax^2})_{-\infty}^{+\infty} = 0$$

- $I_2(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$... integrala de ordinul 2 de tip Poisson

Rezolvare:

$$\begin{aligned} I_2(a) &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x (x e^{-ax^2}) dx = -\frac{1}{2a} \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{d}{dx} (e^{-ax^2}) dx \\ &= -\frac{1}{2a} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dx} (x e^{-ax^2}) dx - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \right] = -\frac{1}{2a} \int_{-\infty}^{+\infty} d(x e^{-ax^2}) + \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ &= -\frac{1}{2a} \underbrace{(x e^{-ax^2})_{-\infty}^{+\infty}}_{(l'Hospital) \rightarrow 0} + \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \end{aligned}$$

I.14: Paradoxul stării solide

Pentru starea solidă bariera de potențial (infinită) este o aproximație validă pentru comportamentul electronic staționar; această situație este echivalentă cu starea în care electronul există “liber” în interiorul barierei implicând pentru funcția de undă asociată forma trigonometrică 1D

$$\psi_k(A, x) = A \sin(kx)$$

asociată cu Hamiltonianul electronic liber

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \partial_x^2$$

De notat că dacă se dorește considerarea unui potențial adițional termenului cinetic Hamiltonian, care să mimeze comportarea barierei de potențial precum este cel de forma $|x/a|^\alpha, \alpha \rightarrow \infty$ cu a - lărgimea barierei, se va concluziona că termenul respectiv este non-divergent doar într-o regiune restrânsă a lărgimii gropii de potențial, și anume în intervalul $a \in [\lambda/2, \lambda/12]$, ceea ce este în evidentă contradicție cu formarea de unde staționare în groapa de potențial; așadar, un Hamiltonian acceptabil poate fi considerat în cazul adâncimii infinite a gropii de potențial ca fiind restrâns doar la termenul cinetic, ca mai sus.

Trecând acum la procedura aplicării principiilor cuantice de normalizare a funcției de undă și de minimizare a energiei totale, din condiția de normalizare

$$1 = \int_0^a \psi_k^* \psi_k dx = A^2 \int_0^a \sin^2(kx) dx = \frac{A^2}{2} \int_0^a [1 - \cos(2kx)] dx = \frac{A^2}{2} \left[a - \frac{1}{2k} \sin(2ka) \right]$$

rezultă constanta A de forma

$$A = \sqrt{\frac{2}{a - \frac{1}{2k} \sin(2ka)}} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sqrt{\frac{1}{1 - \frac{\sin(2ka)}{2ka}}}$$

Pe de altă parte, energia calculată cu expresia constantei A , conduce la rezultatul paradoxal

$$E_k = \int_0^a \psi_k^* \hat{H}_k \psi_k dx$$

$$= A^2 k^2 \frac{\hbar^2}{2m_0} \int_0^a \sin^2(kx) dx = A^2 k^2 \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{2} \left[a - \frac{1}{2k} \sin(2ka) \right] = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

deoarece, deși în concordanță cu cuantificarea de Broglie, produce prin variație

$$0 = \partial_k E_k = k \frac{\hbar^2}{m_0}$$

soluția

$$k = 0$$

ceea ce corespunde cu valoarea infinită a amplitudinii funcției de undă

$$\lim_{k \rightarrow 0} A = \sqrt{\frac{2}{a}} \sqrt{\frac{1}{1 - \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\sin(2ka)}{2ka}}} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sqrt{\frac{1}{1-1}} = \infty$$

precum și la “straniul” cuplu de eigen-soluții

$$\begin{cases} \psi_{k=0}(x) = \infty \cdot 0 = ? \\ E_{k=0} = 0 \end{cases}$$

ceea ce ne spune că electronii în starea fundamentală sau sunt „ascunși” sau nu au o energie observabilă (au energia zero) deși ei pot avea o existență virtuală, nedeterminată, prin funcția de undă asociată.

Dincolo de faptul că prezenta discuție prilejuiește “întâlnirea” cu noțiunea de “cuantic ascuns” pentru existența electronilor, paradoxul prezentat poate fi rezolvat prin invocarea altui postulat cuantic, anume acela al continuității funcției de undă la extremitatea lărgimii gropii de potențial (vezi secțiunea I.11.1)

$$\psi_k(x=a) = \psi_k(x > a) = 0$$

de unde rezultă ecuația

$$A \sin(ka) = 0$$

ceea ce permite introducerea unui întreg spectru de k -cuantificări

$$k = \frac{\pi}{a} n, \quad n = 1, 2, \dots$$

În aceste condiții amplitudinea eigen-funcției rezultă ca fiind proporțională cu radicalul inversului lărgimii gropii considerate

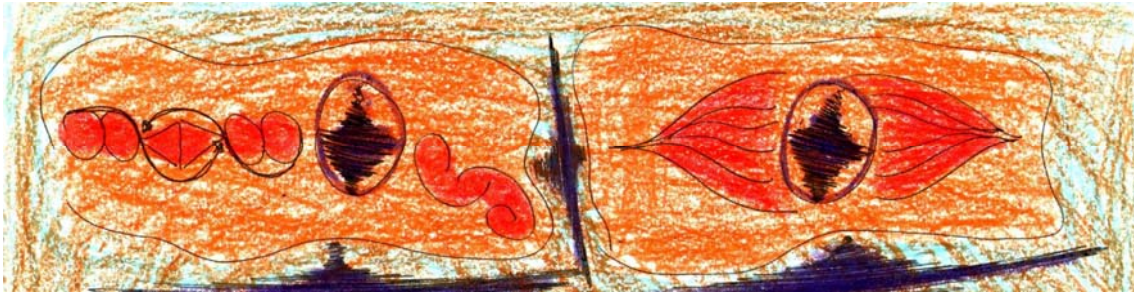
$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

în timp ce cuplul eigen-soluțiilor funcției de undă și al energiei totale rezultă sub formă finită și nenulă pentru mișcarea electronică în corpul solid (modelată în interiorul unei gropi infinite de potențial) cu expresiile consacrate

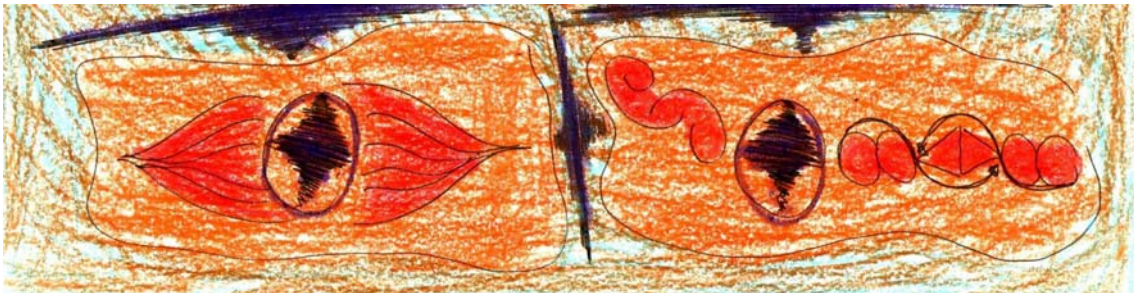
$$\begin{cases} \psi_k(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n\pi \frac{x}{a}\right) \\ E_k = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0 a^2} n^2 \end{cases}$$

Oricum, prezenta analiză relevă ideea că electronii în solid nu se pot situa natural în starea fundamentală caracterizată de vectori de undă nuli, sau sunt ascunși în aceasta, sau o pot ocupa în regim de super-conductibilitate; pe de altă parte, apare natural faptul că datorită existenței obișnuite a electronilor în solid în stări cuantificate excitate – se oferă o explicație fenomenologică intrinsecă proprietăților de conducție electronică a metalelor (la temperaturi obișnuite).

Pentru moment rămânem cu ideea că, într-un fel sau altul, principiile cuantice ale funcției de undă și ale energiei totale reprezintă un set necesar și suficient de legi ale Naturii pentru rezolvarea (în principiu) a oricărei probleme cuantice în sisteme aflate în starea fundamentală sau în eigen-stări din spectrul acestora.



II: TEME DE SEMINAR



II.1: Efectul fotoelectric. Radiația corpului negru. Unde de Broglie. Atomul Bohr. Atomii hidrogenoizi. Serii spectrale ale atomului de Hidrogen

II.1.1. Breviar teoretic

- ✓ Un atom emite sau absoarbe radiație electromagnetică doar la trecerea dintr-o stare staționară în alta. Energia pe care o primește sau o cedează este egală cu diferența dintre energiile celor două nivele între care are loc tranziția. Radiația emisă sau absorbită are frecvența dată de relația obținută în cadrul teoriei lui Max Planck:

$$h\nu_{m,n} = E_m - E_n$$

- ✓ Cuantificarea *razelor orbitelor* electronilor este

$$r_n = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m_0 e^2} = n^2 r_1$$

unde: $\epsilon_0 = 8,8541878176 \cdot 10^{-12}$ F/m, permitivitatea electrică a vidului;

$h = 6,6260693 \cdot 10^{-34}$ Js, constanta lui Planck; $m_0 = 9,10938188 \cdot 10^{-31}$ kg, masa electronului; $e = 1,60217646 \cdot 10^{-19}$ C, sarcina electronului; $r_1 = 5,29177208 \cdot 10^{-11}$ m, raza corespunzătoare numărului cuantic $n=1$, numită și *prima rază Bohr* (notată și cu a_0).

- ✓ *Energia electronului* este cuantificată

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_0 e^4}{8\epsilon_0^2} = \frac{Z}{n^2} E_H$$

unde cu E_H se notează energia atomului de hidrogen în stare fundamentală ($n=1$). Se observă că energia este minimă pentru $n=1$, adică starea fundamentală este o stare de echilibru și are un timp de viață infinit. În acest caz, energia de legătură a electronului este maximă, fiind egală cu valoarea absolută a energiei unei stări legate. Celelalte stări ($n > 1$) se numesc stări excitate.

- ✓ *Numărul de undă*

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ iar } n_2 > n_1$$

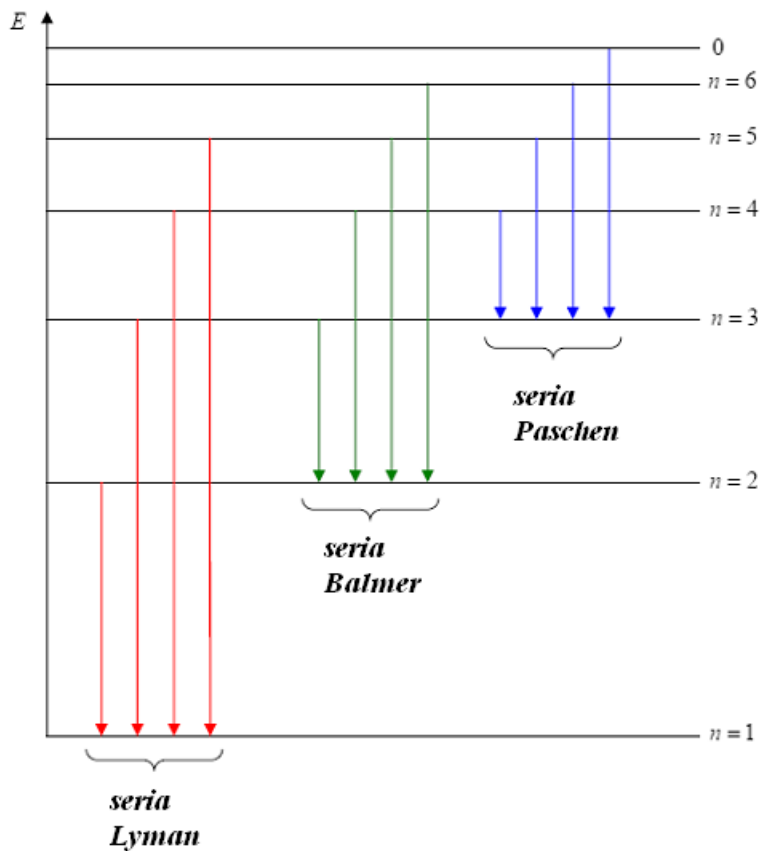
unde R este constanta lui Rydberg ($1,097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} = \frac{h}{\sqrt{2m(E-V)}}$$

$E_c = \text{en. cinetica}, E = h\nu, V = \text{en. potent.}, \text{ iar } h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

✓ *Serii spectrale*

$n_1 = 1$	$n_2 = 2, 3, 4, \dots$	Seria Lyman (UV)
$n_1 = 2$	$n_2 = 3, 4, 5, \dots$	Seria Balmer (VIS)
$n_1 = 3$	$n_2 = 4, 5, 6, \dots$	Seria Paschen (IR)
$n_1 = 4$	$n_2 = 5, 6, 7, \dots$	Seria Brackett (IR)



II.1.2. Probleme rezolvate

1. Să se calculeze numărul de fotoni emiși de o lampă cu lumină galbenă de 100 W într-o secundă. Se ia lungimea de undă a luminii galbene $\lambda = 560 \text{ nm}$ (randamentul este 100%).

Rezolvare:

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{P \cdot t}{h \cdot \frac{c}{\lambda}} = \frac{\lambda \cdot P \cdot t}{h \cdot c} = 2,8 \cdot 10^{20} \text{ fotoni}$$

2. Câți fotoni de 1000 nm emite un monocromator de 1mW într-o secundă?

Rezolvare:

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{P \cdot t}{h \cdot \frac{c}{\lambda}} = \frac{\lambda \cdot P \cdot t}{h \cdot c} = \frac{10^{-6} \cdot 10^3 \cdot 10^{-1}}{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} = 5 \cdot 10^{14} \text{ fotoni}$$

3. Să se calculeze lungimea de undă a electronilor accelerați din starea de repaus la o diferență de potențial de 1kV.

Rezolvare:

$$E_c = \frac{p^2}{2m_e} = e\Delta\phi$$

↑
energia câștigată de un e^- la trecerea printr-o diferență de potențial

toată energia electronilor se exprimă sub formă de energie cinetică

$$\Rightarrow p = \sqrt{2m_e e\Delta\phi} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p} = 3,88 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

4. Să se calculeze lungimea de undă a pragului roșu fotoelectric pentru K cunoscând lucrul de extracție $W=0,2 \text{ eV}$.

Rezolvare:

$$W = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \Rightarrow h = \frac{h \cdot c}{W} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{0,2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 20,706 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

5. Ce viteză are un electron care este accelerat și are o lungime de undă de 3 nm?

Rezolvare:

$$p = \frac{h}{\lambda} = m_e \cdot v \Rightarrow v = \frac{h}{\lambda \cdot m_e} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{3 \cdot 10^{-9} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}} = 2,427 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

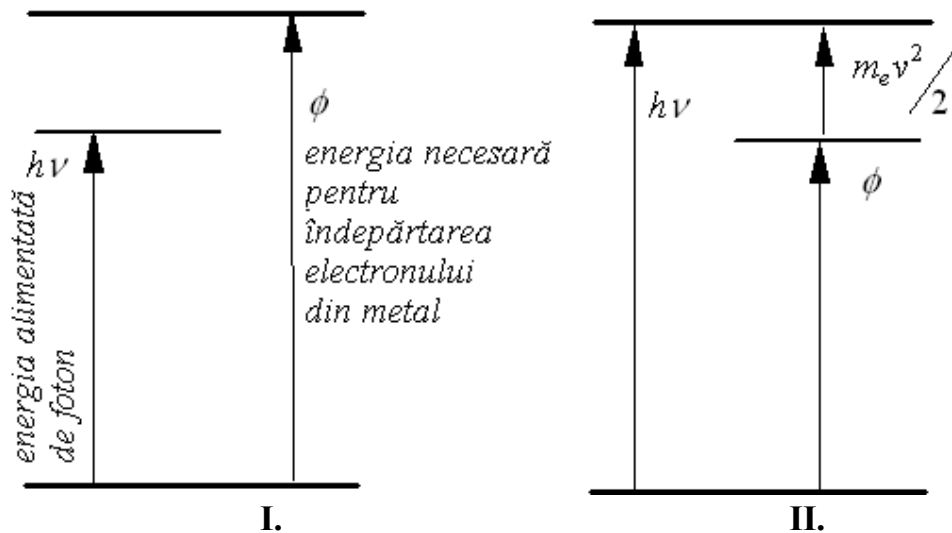
6. Funcția de lucru pentru Cs metalic este 2,14 eV. Calculați energia cinetică și viteza electronului expulzat de lumina UV-VIS la:

- a. 700 nm;
- b. 300 nm.

Rezolvare:

În figura de mai jos redăm efectul fotoelectric:

- I. Energia fotonului ($h\nu$) este insuficientă pentru a smulge un electron din metal;
- II. Energia fotonului este mai mult decât suficientă pentru a extrage un electron, iar excesul de energie este transferat ca energie cinetică a fotoelectronului emis.



Pentru a avea loc fotoemisia trebuie îndeplinită condiția: $h\nu > \phi$

$$E_c = \frac{m_e v^2}{2} = h\nu - \phi \Rightarrow E_c = h \cdot \frac{c}{\lambda} - \phi$$

a. $\phi = 2,14 \text{ eV} = 3,424 \cdot 10^{-19} \text{ V}$

$$h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{7 \cdot 10^{-7}} = 2,8397 \cdot 10^{-19} < \phi$$

$$E_c = \frac{m_e v^2}{2} = h\nu - \phi \Rightarrow E_c = h \cdot \frac{c}{\lambda} - \phi < 0$$

Nu are loc fotoemisia!

b. $\phi = 2,14 \text{ eV} = 3,424 \cdot 10^{-19} \text{ V}$

$$h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{3 \cdot 10^{-7}} = 6,626 \cdot 10^{-19} > \phi$$

$$E_c = \frac{m_e v^2}{2} = h\nu - \phi \Rightarrow E_c = h \cdot \frac{c}{\lambda} - \phi = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$v = \sqrt{\frac{2E_c}{m_e}} = 8,38 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

Are loc fotoemisia!

7. Care este frecvența și lungimea de undă a unui foton emis în timpul unei tranziții de pe nivelul $n=2$ la nivelul $n=5$ pentru atomul de hidrogen?

Rezolvare:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right) = R \cdot \frac{21}{100} = 1,097373 \cdot 10^7 \cdot 0,21 = 0,2304 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = 4,34 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\Rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda} = 1,44 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

8. Care este energia de ionizare pentru atomul de hidrogen în interpretarea Bohr?

Rezolvare:

Energia de ionizare este energia necesară pentru a muta un electron de pe orbita start la $n=\infty$.

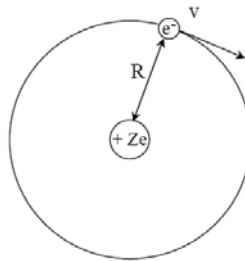
În cazul atomului de hidrogen orbita start este $n=1$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right) = R = 1,097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} \Rightarrow E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu} = 21,813 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 13,633 \text{ eV}$$

9. Calculați raza primei orbite, vitezei primului electron și energia acestuia pentru atomul de Hidrogen în interpretarea Bohr.

Rezolvare:



Mișcarea electronului pe orbită circulară permisă.

Forța de atracție electrostatică se exprimă prin relația

$$F_{\text{atractiv}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{R^2}$$

unde q_1 și q_2 sunt sarcinile electrice, d distanța dintre sarcini, ϵ_0 este permitivitatea absolută a vidului. Când q_1 este sarcina electronului $-e$, q_2 este Ze și R este raza orbitei, formula devine

$$F_{\text{atractiv}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{R^2}$$

Forța centrifugă este dată de relația

$$F_{\text{centrifuga}} = \frac{mv^2}{R}$$

m este masa electronului, v este viteza lui, iar R este raza orbitei.

Prin egalarea forței centrifuge cu forța de atracție, obținem

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{R^2} = \frac{mv^2}{R}$$

După Bohr sunt permise numai acele orbite ale căror momente cinetice sunt multipli ai constantei lui Planck

$$2\pi m v R = n h$$

Această relație este cunoscută sub numele de *condiția de cuantificare* a orbitelor permise și se exprimă obișnuit sub forma

$$m v R = \frac{n h}{2\pi}, \text{ în care } n \text{ este numărul cuantic principal.}$$

Egalând forțele de atracție electrostatică cu cele centrifuge, se poate deduce condiția pentru cuantificarea razelor orbitelor electronilor. Pentru atomul de hidrogen ($Z=1$) se obține

$$R_n = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m_0 e^2} = n^2 R_1, \text{ pentru atomii hidrogenoizi cu } Z: R_n = \frac{n^2}{Z} R_1$$

Viteza este

$$v = n \frac{h}{2\pi m R} = \frac{2\pi Z}{4\pi\epsilon_0 n h} = \frac{Z}{n} v_0$$

v_0 – este viteza electronului de pe prima orbită (pentru H, $Z=1$ și $n=1$)

Energia este

$$E = E_c + E_p = \frac{mv^2}{2} + \frac{Z}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} = -\frac{1}{n^2} \frac{m_0 e^4}{8\epsilon_0^2} = \frac{Z}{n^2} E_H$$

Răspuns numeric

$$a_0 = 0,5297 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$v_0 = 2,214 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

$$E_0 = -21,75 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

10. Pentru atomul de hidrogen găsiți tranziția cu lungimea de undă cea mai mare din seria Lyman.

Rezolvare:

Seria Lyman $n_1=1$ și ca să fie tranziția cu lungimea de undă cea mai mare trebuie ca n_2 să fie cel mai mic posibil, adică $n_2=2$:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = R = 1,097373 \cdot 10^7 \frac{3}{4} = 0,823 \cdot 10^7 m^{-1}$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = 1,215 \cdot 10^{-7} m = 121,5 nm$$

II.1.3. Probleme propuse

1. Să se calculeze numărul de fotoni emiși de o lampă cu lumină galbenă de 130 W în 2 secunde.
2. Să se calculeze lungimea de undă a unui electron dintr-un accelerator de 10 MeV.
3. Ce viteză are un proton care este accelerat și are o lungime de undă de 3 nm?
4. Funcția de lucru pentru Rb este 2,09 eV. Calculați energia cinetică și viteza electronului expulzat de lumina UV-VIS la:

- a. 650 nm;
- b. 195 nm.

5. Calculați lungimea de undă de Broglie în cazurile:

- a. o masă de 1 g se mișcă cu $v = 1 \frac{cm}{s}$;
- b. aceeași masă se mișcă cu viteza de $v = 100 \frac{cm}{s}$;
- c. un atom de He ($A_{He}=4,002$ u.a.m) cu $v = 1000 \frac{m}{s}$.

Ce concluzie trageți?

6. Calculați lungimea de undă de Broglie pentru un electron la o diferență de potențial de:
 - a. 100 V;
 - b. 1 kV;
 - c. 100 kV.

7. Câți fotoni se emit în fiecare secundă de o lampă de sodiu (lumina galbenă de 550 nm) dacă puterea sa este:
- 1 W;
 - 100 W.
8. Calculați energia asociată cu prima orbită pentru He^+ . Care este raza acestei orbite?
9. Pentru ionul Li^{2+} găsiți tranziția cu lungimea de undă cea mai mare din seria Lyman.
10. Pentru ionul He^+ găsiți tranziția cu lungimea de undă cea mai scurtă din seria Lyman.
11. Pentru atomul de hidrogen găsiți tranziția cu lungimea de undă cea mai scurtă din seria Paschen.
12. Pentru ionul Be^{3+} găsiți tranziția cu lungimea de undă cea mai lungă din seria Balmer.
13. În seria Lyman pentru un atom hidrogenoid are loc o tranziție de pe orbita start ($n=1$) pe orbita $n=3$. Știind că se înregistrează o lungime de undă de 0,847 nm, identificați despre ce atom este vorba.
14. Calculați prima energie de ionizare pentru atomul de sodiu ($Z_{\text{Na}}=11$).
15. Care este viteza cu care trebuie să se miște un electron ca să aibă energie cinetică egală cu energia fotonului cu lungimea de undă $\lambda = 5200 \text{ \AA}$.
16. Pentru atomul de litiu, calculați prima energie de ionizare, exprimată în:
- J;
 - eV;
 - Kcal/mol.
17. Pentru atomul de hidrogen tranziția între două orbite are loc la o lungime de undă de 434,1755 nm. Aflați seria spectrală, orbita start și orbita destinație.
18. Liniile spectrale se pot explica dacă presupunem că
- o moleculă emite un electron când își schimbă starea între nivelele de energie discretă;
 - o moleculă emite un foton când își schimbă starea între nivelele de energie discretă;
 - o moleculă emite un electron și un foton când își schimbă starea între nivelele de energie discretă;
 - toate răspunsurile sunt corecte.
19. Energia pentru un număr N de fotoni este dată de relația

- $$E = Nh \frac{c}{\lambda};$$

b. $E = Nh\nu$;

c. $E = 6,626 \cdot 10^{-34} N\nu$;

d. toate răspunsurile sunt corecte.

20.Efectul fotoelectric constă în

- a. într-o emisie de fotoni din metale când acestea sunt expuse la o radiație ultravioletă;
- b. într-o emisie de electroni din metale când acestea sunt expuse la o radiație X;
- c. într-o emisie de electroni din metale când acestea sunt expuse la o radiație ultravioletă;
- d. într-o emisie de fotoni din metale când acestea sunt expuse la o radiație X.

21.Dacă presupunem că fotonul este o particulă de energie $h\nu$, atunci conservarea energiei cere ca energia cinetică a electronului expulzat să fie

a. $E_c = 1/2m_e v^2$;

b. $E_c = h\nu - \Phi$;

c. $E_c = \frac{p^2}{2m_e}$;

d. toate răspunsurile sunt corecte.

22.În expresia $\frac{m_e v^2}{2} = h\nu - \Phi$, Φ este o caracteristică a metalului numită *funcție de lucru*; aceasta reprezintă

- a. energia necesară pentru a îndepărta un foton;
- b. energia necesară pentru a îndepărta unul sau mai mulți fotoni;
- c. energia necesară pentru a îndepărta un electron;
- d. energia necesară pentru a îndepărta unul sau mai mulți electroni.

23.Fotoemisia nu poate avea loc dacă

a. $h\nu < \Phi$;

b. $h\nu > \Phi$;

c. $h\nu = \Phi$;

d. fotonul aduce energie suficientă.

24. Relația lui de Broglie reprezintă

- a. o particulă cu impuls mic are o lungime de undă scurtă;
- b. o particulă cu impuls mare are o lungime de undă scurtă;
- c. o particulă cu impuls mare are o lungime de undă mare;
- d. toate răspunsurile sunt corecte.

25. Pentru radiația corpului negru, legea de deplasare a lui Wien este redată de

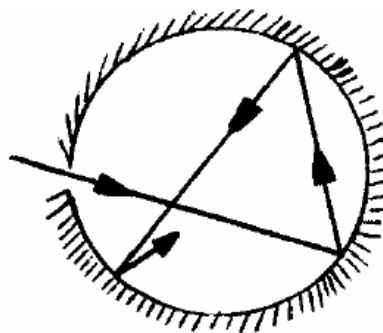
formula: $T\lambda_{\max} = \frac{1}{5}c_2$, unde $c_2=1,44 \text{ cmK}$. La 1000 K avem

- a. $\lambda_{\max} = 2900 \text{ nm}$;
- b. $\lambda_{\max} = 2990 \text{ nm}$;
- c. $\lambda_{\max} = 2850 \text{ nm}$;
- d. $\lambda_{\max} = 2890 \text{ nm}$.

26. Legea lui Stefan – Boltzman stabilește

- a. că radianța corpului negru este invers proporțională cu temperatura lui absolută ridicată la puterea a patra;
- b. că radianța corpului negru este direct proporțională cu temperatura lui absolută ridicată la puterea a patra;
- c. că radianța corpului negru este direct proporțională cu temperatura lui absolută ridicată la puterea a doua;
- d. că radianța corpului negru este invers proporțională cu temperatura lui absolută ridicată la puterea a doua.

27. Practic un corp negru poate fi considerat o incintă izotermă în care s-a realizat un orificiu și în care radiația incidentă va fi absorbită integral datorită reflexiilor și absorpțiilor succesive ce au loc la pereți. Pereții incintei, menținute la temperatură constantă, emit și absorb continuu radiație electromagnetică (fotoni), iar la echilibru energiile emise și absorbite



sunt egale. Radiația corpului negru este constituită de

- a. electronii care intră în incintă;
- b. fotonii care intră în incintă;
- c. electronii care ies din incintă;
- d. fotonii care ies din incintă.

II.1.4. Test

Fiecare întrebare are un singur răspuns corect și este punctată cu 1 punct.

1. Frecvența unei radiații electromagnetice este de $3 \cdot 10^{14}$ Hz. Lungimea de undă este

a. $2 \cdot 10^{-6}$ m; b. $2 \cdot 10^{-5}$ m; c. $6 \cdot 10^{-6}$ m; d. $2 \cdot 10^{-6}$ mm.

2. Carbonul absoarbe energie la o lungime de undă de 150 nm. Energia totală emisă este de $1,98 \cdot 10^5$ J. Câți atomi de carbon erau în proba?

a. $1,5 \cdot 10^{23}$; b. $2,5 \cdot 10^{19}$; c. $1,48 \cdot 10^{20}$; d. $1,65 \cdot 10^5$.

3. Următorii atomi sunt hidrogenoizi

- a. H^+ , He^{2+} , Zn^{29+} ;
- b. H, He, Zn;
- c. Be^{3+} , Zn^{29+} , He^+ ;
- d. H, Li^+ , Be^{3+} .

4. Tranzițiile cuantificate ale electronului de pe orbita start $n=2$ furnizează liniile care constituie seria spectrală

- a. Lyman;
- b. Balmer;
- c. Paschen;
- d. Bracket.

5. Atomul trece din starea staționară în altă stare cu energie superioară dacă

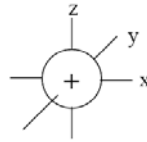
- a. i se transmite o cuantă de energie egală cu suma celor două energii;
- b. i se transmite o cuantă de energie egală cu energia stării staționare;
- c. i se transmite o cuantă de energie egală cu energia stării superioare;
- d. i se transmite o cuantă de energie egală cu diferența celor două energii.

6. După ce a avut loc absorbția, revenirea pe starea de energie inițială se face prin
- se emite o radiație cu frecvența egală cu jumătate din cea de la absorbție;
 - se emite o radiație cu frecvența egală cu cea de la absorbție;
 - se emite o radiație cu frecvența mai mică ca cea de la absorbție;
 - se emite o radiație cu frecvența mai mare ca cea de la absorbție.
7. Energia potențială pentru un atom hidrogenoid este
- direct proporțională cu produsul dintre Ze ;
 - invers proporțională cu distanța dintre electron și nucleu;
 - depinde de permitivitatea vidului;
 - toate răspunsurile sunt corecte.
8. Pentru atomul Bohr condiția de cuantificare a orbitelor permise este dată de relația
- $2\pi mvr = nh$;
 - $2\pi mvr = vh$;
 - $mvr = 2\pi h$;
 - nici un răspuns nu este corect.
9. Tranziția cu lungimea de undă cea mai scurtă din seria Lyman a atomului de hidrogen este
- 121,57 nm;
 - 91,23 nm;
 - 9,12 nm;
 - 212,75 m.
10. Tranziția cu lungimea de undă cea mai mare din seria Balmer a atomului de hidrogen este
- 657,89 nm;
 - 821 nm;
 - 212,7 nm;
 - 0,0223 m.

II.2: Orbitali atomici. Funcția de undă. Principiul de incertitudine a lui Heisenberg

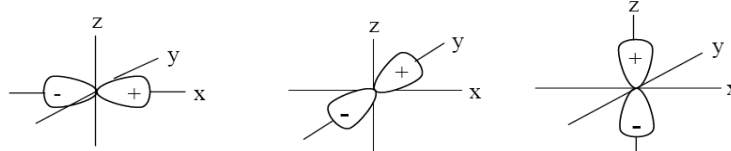
II.2.1. Breviar teoretic

- ✓ În funcție de valorile numărului cuantic l , funcțiile orbitale determină pentru orbital forme diferite. Pentru $l = 0$, este *orbitalul s*, care are formă sferică (simetrie maximă) funcția de undă anulându-se în nucleu. Există din primul strat electronic, K, fiecare substrat s având un singur orbital s.



Orbital s

- ✓ Pentru $l = 1$, orbitalii sunt în număr de 3 (deoarece numărul cuantic magnetic are valorile -1, 0, 1), sunt *orbitalii p* (p_x, p_y, p_z) și au simetrie bilobară. Există din stratul al doilea, L, deci de la nivelul caracterizat de $n=2$.



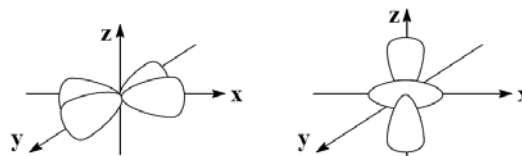
p_x

p_y

p_z

Orbitalii p

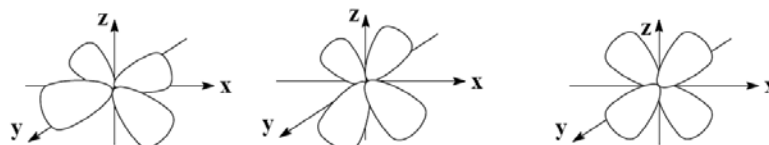
- ✓ Pentru $l = 2$, orbitalii sunt în număr de 5 (deoarece numărul cuantic magnetic are valorile -2, -1, 0, 1, 2), sunt *orbitalii d* ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$) și au simetrie tetralobară. Există din stratul al treilea, M, deci de la nivelul caracterizat de $n=3$.



$d_{x^2-y^2}$

d_{z^2}

Orbitalii $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2}



d_{xy}

d_{yz}

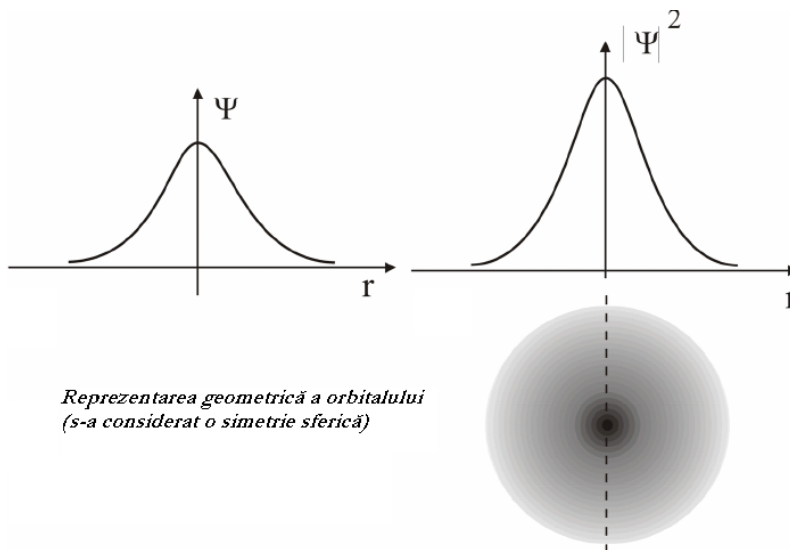
d_{xz}

Orbitalii d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}

- ✓ Când $l = 3$, orbitalii sunt în număr de 7 (deoarece numărul cuantic magnetic are valorile -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3), sunt *orbitalii f* și au simetrie octolobară. Există din stratul al patrulea, N, deci de la nivelul caracterizat de $n=4$.
- ✓ Funcția de undă ψ (înlocuiește conceptul clasic de traiectorie);
- ✓ Pentru orice stare posibilă a unui sistem există o stare de undă ψ care descrie complet sistemul;
- ✓ Pentru o singură particulă descrisă de coordonate carteziene putem scrie că:

$$\psi = \psi(x, y, z, t)$$

- ✓ Caracteristicile *funcției de undă*:
 - o funcție de undă este o funcție matematică (ca de exemplu $\sin x$ sau e^{-x}), care poate fi mare într-o regiune, mică în altele, zero în rest;
 - o funcție de undă conține toate informațiile ce se pot obține cu referire la poziția și mișcarea particulei pe care o descrie;
 - dacă valoarea funcției de undă este mare într-un anumit punct, atunci particula are o mare probabilitate de a se afla în acel punct; dacă ψ are valoarea zero într-un punct, atunci particula nu se află în acea regiune;
 - cu cât funcția de undă variază mai rapid de la un loc la altul, cu atât este mai mare energia cinetică a particulei pe care o descrie.
- ✓ Pentru a înțelege noțiunea de orbital atomic se consideră funcția de undă ψ , iar probabilitatea ca un electron să se găsească într-un punct din spațiul din jurul nucleului, $|\psi|^2$ este reprezentată mai jos:



Reprezentarea geometrică a orbitalului
(s-a considerat o simetrie sferică)

- ✓ *Principiul de incertitudine* a lui Heisenberg:
 - Dacă impulsul este precis specificat, este imposibil să se prevadă poziția particulei

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Δp = ”incertitudinea” de impuls; Δx = ”incertitudinea” de poziție pe axa 0x

⇒ dacă se cunoaște precis poziția particulei, impulsul său este total imprecis;

⇒ dacă există o certitudine completă asupra poziției particulei $\Delta x = 0 \Rightarrow \Delta p = \infty$ (o incertitudine totală a impulsului);

⇒ dacă impulsul este cunoscut exact, $\Delta p = 0 \Rightarrow \Delta x = \infty$ (poziția total incertă).

II.2.2. Probleme rezolvate

1. *Funcția de undă a unui electron în starea de energie cea mai joasă a unui atom de Hidrogen este*

$$\psi = N \cdot e^{-r/a_0}$$

N este o constantă, $a_0=52,9$ pm și r este distanța dintre nucleee (această funcție de undă depinde de această distanță și nu de poziția unghiulară). Să se calculeze probabilitatea relativă de a găsi electronul în interiorul unui volum mic de $1,0$ pm³, situat

- a. *la nucleu;*
- b. *la o distanță a_0 de nucleu. Se dă volumul unui atom de hidrogen de 10^7 pm³.*

Rezolvare:

Probabilitatea este: $P = \psi^2 d\tau$, unde $d\tau = dx dy dz$

Volumul de $1,0$ pm³ este foarte mic deci poate fi neglijată variația funcției de undă ψ în interiorul său.

$$P = \int_{\text{volum}} \psi^2 d\tau \cong \psi^2 \int_{\text{volum}} d\tau = \psi^2 V$$

- a. *dacă $r=0$, atunci*

$$\psi^2 = N^2 \cdot e^0 \cdot V = N^2 \cdot 1,0 = N^2$$

$$\text{b. } \psi^2 = N^2 \cdot e^{-2} \cdot V = N^2 \cdot 1,0 = 0,14 \cdot N^2$$

Concluzie: este mai probabil (cu unitatea de factor 7,4) ca electronul să se afle la nucleu, decât în aceeași unitate de volum la o distanță a_0 de nucleu.

2. Viteza unui proiectil de 1,0 g variază în cadrul a $1 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$. Să se calculeze incertitudinea minimă în poziția sa.

Rezolvare:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}, \text{ iar } \Delta p = m\Delta v$$

$$\Delta p \cdot \Delta x = \frac{\hbar}{2}$$

$$\text{Deci: } \Delta x = \frac{\hbar}{2m\Delta v} = \frac{1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2(1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}) \cdot 1 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}} = 5 \cdot 10^{-26} \text{ m}$$

Observație: Incertitudinea este complet neglijabilă pentru orice scop practic privind obiectele macroscopice. Totuși, dacă masa este comparabilă cu a unui electron, atunci aceeași incertitudine în viteză implică o incertitudine în poziție mult mai mare decât diametrul unui atom.

3. Să se calculeze incertitudinea minimă în viteza unui electron într-un atom de Hidrogen (luând diametrul său egal cu $2a_0$).

Rezolvare:

$$\Delta p \cdot \Delta x = \frac{\hbar}{2} \text{ iar } \Delta p = m\Delta v$$

$$\Delta v = \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2(9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}) \cdot 2 \cdot 52,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}} = 0,54 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

II.2.3. Probleme propuse

1. Funcția de undă pentru orbitalul cu energia cea mai mică din He^+ este

$$\psi = N \cdot e^{-2r/a_0}, a_0 = 52,9 \text{ pm}$$

Să se calculeze probabilitatea relativă de a găsi electronul în interiorul unui volum mic de $1,0 \text{ pm}^3$, situat

- la nucleu;
- la o distanță a_0 de nucleu.

2. Viteza unui electron variază în cadrul a $1 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$. Să se calculeze incertitudinea minimă în poziția sa.

3. Funcția de undă pentru orbitalul cu energia cea mai mică din Li^{2+} este

$$\psi = N \cdot e^{-3r/a_0}, a_0 = 52,9 \text{ pm}$$

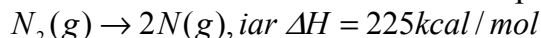
Să se calculeze probabilitatea relativă de a găsi electronul în interiorul unui volum mic de $1,0 \text{ pm}^3$, situat la o distanță $2a_0$ de nucleu.

4. Viteza unui proiectil de $1,0 \text{ kg}$ variază în cadrul a $2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. Să se calculeze incertitudinea minimă în poziția sa.

5. Să se calculeze incertitudinea minimă în viteza unui electron într-un atom de heliu (luând diametrul său egal cu $1,6 \text{ \AA}$).

6. Dacă poziția unui electron se măsoară cu o precizie de $0,0001 \text{ nm}$, care va fi precizia maximă pentru impuls?

7. Calculați lungimea de undă maximă a unui foton care poate produce reacția



8. Reacția fotochimică $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ este o sursă pentru atomii de oxigen (deci și pentru ozon). Energia acestei disocieri este de 360 kJ/mol . Calculați lungimea de undă a unui foton care poate produce această disociere.

9. Când un anumit metal se iradiază cu o lumină cu frecvența de $3,0 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$, fotoelectronii emiși au o energie cinetică de două ori mai mare decât fotoelectronii emiși atunci când același metal se iradiază cu o lumină de frecvență $2,0 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Calculați lungimea de undă la care absoarbe metalul.

II.2.4. Test

Fiecare întrebare are un singur răspuns corect și este punctată cu 1,25 puncte.

1. În mecanica cuantică, funcția de undă asociată unei particule (electron, proton, etc.) sau unui sistem de particule, este o funcție ψ definită pe un domeniu (de exemplu spațial) și normalizată astfel încât
 - a. $\int |\psi|^2 dx = 1$;
 - b. $\int |\psi|^2 dx > 1$;
 - c. $\int |\psi|^2 dx = 0$;
 - d. $\int |\psi|^2 dx > 0$.

2. În interpretarea probabilistică a lui Max Born, amplitudinea ridicată la pătrat a funcției de undă $|\psi(x)|^2$ reprezintă densitatea de probabilitate a poziției particulei. Cu alte cuvinte, probabilitatea de a găsi particula în regiunea A a spațiului este
 - a. $P = \int_A \psi(x) dx$;
 - b. $P = \int_A |\psi(x)|^2 dx$;
 - c. $P = \int_A |\psi(x) - 1|^2 dx$;
 - d. $P = \int_A |\psi(x)|^2 dA$.

3. Ecuația de undă a lui *Schrödinger* o putem interpreta prin amplitudinea unei electronice, care este expresia *densității de probabilitate* pentru existența electronilor
 - a. în nucleul atomic;
 - b. în stratul electronic imediat inferior;
 - c. în vecinătatea nucleului atomic;
 - d. aflați la distanța a_0 de nucleu.

4. *Mecanica cuantică* este o teorie statistică pentru că
 - a. ne dă densitatea de repartiție a norului electronic, adică probabilitatea ca o particulă să se găsească într-un anumit domeniu din spațiu;
 - b. ne dă densitatea de repartiție a norului electronic, adică certitudinea ca o particulă să se afle la distanța 52,9 nm de nucleu;

- c. ne dă densitatea de repartiție a norului electronic, adică probabilitatea ca o particulă să se găsească într-un volum de $1,0 \text{ pm}^3$;
- d. ne dă densitatea de repartiție a norului electronic, adică probabilitatea ca o particulă să se găsească în stratul cu energia n .
5. Viteza unui proiectil de $2,0 \text{ g}$ variază în cadrul a $1 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. Incertitudinea minimă în poziția sa este
- $\Delta x = 2,5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}$;
 - $\Delta x = 2,5 \cdot 10^{-23} \text{ m}$;
 - $\Delta x = 5 \cdot 10^{-25} \text{ m}$;
 - $\Delta x = 2,5 \cdot 10^{-26} \text{ m}$.
6. Dacă poziția unui electron se măsoară cu o precizie de $\pm 0,001 \text{ \AA}$, precizia maximă pentru viteza acestuia este
- $\Delta v = 2,898 \cdot 10^8 \text{ m/s}$;
 - $\Delta v = 2,898 \cdot 10^6 \text{ km/s}$;
 - $\Delta v = 2 \cdot 10^9 \text{ m/s}$;
 - $\Delta v = 2 \cdot 10^7 \text{ km/s}$.
7. Un atom suferă o tranziție dintr-o stare excitată într-un timp de 1 ns la starea fundamentală și emite un foton cu lungimea de undă de 600 nm . Incertitudinea energiei în cazul stării excitate este
- $\Delta E = 3,31 \cdot 10^{-19} \text{ J}$;
 - $\Delta E = 0,528 \cdot 10^{-19} \text{ J}$;
 - $\Delta E = 3,31 \cdot 10^{-25} \text{ J}$;
 - $\Delta E = 0,528 \cdot 10^{-25} \text{ J}$.
8. Viteza cu care trebuie să se miște un electron ca să aibă energie cinetică egală cu energia fotonului cu lungimea de undă λ este
- $v = \sqrt{\frac{\lambda \cdot m_e}{2hc}}$;
 - $v = \sqrt{\frac{2\lambda \cdot m_e}{hc}}$;
 - $v = \sqrt{\frac{hc}{2\lambda \cdot m_e}}$;
 - $v = \sqrt{\frac{2hc}{\lambda \cdot m_e}}$.

II.3: Ecuația Schrödinger. Operatori. Normarea funcției de undă. Valori proprii și funcții proprii

II.3.1. Breviar teoretic

Ecuația lui Schrödinger în coordonate carteziene (O_{xyz}) este de forma

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_p) \psi = 0$$

sau

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

$\psi_{(x,y,z)}$ fiind unda asociată electronului în spațiul atomic tridimensional,

$$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} \quad \text{operatorul Laplace,}$$

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} + E_p \right) \quad \text{operatorul Hamiltonian}$$

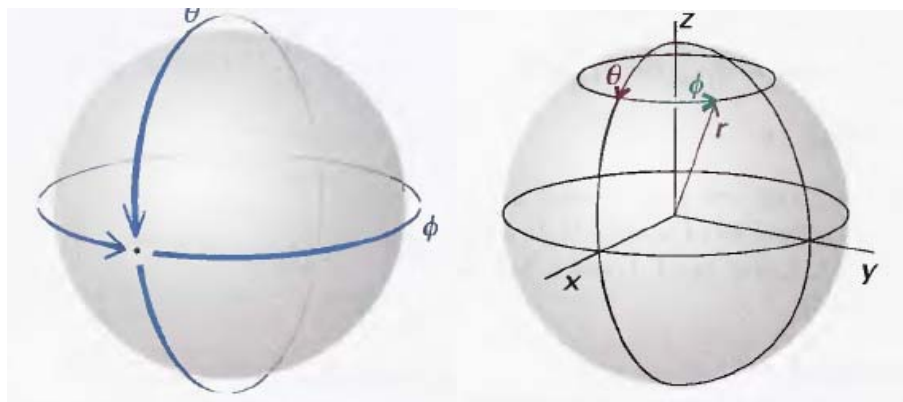
Operator: o mărime aplicată unei funcții

- ✓ Pentru rezolvarea ecuațiilor de mai sus se recomandă folosirea coordonatelor sferice, definite prin tripletul de coordonate (r, θ, ϕ) ;

r – distanța la origine (coordonată radială);

θ – unghiul polar (în raport cu axa O_z);

ϕ – unghiul azimutal (în raport cu planul xOz).



Relațiile de transformare a coordonatelor carteziene în coordonate sferice sunt ușor deductibile

$$x = r \cdot \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \cdot \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cdot \cos \theta$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$$

$$0 \leq r \leq \infty$$

$$0 \leq \theta \leq \pi \Rightarrow dV = dx dy dz = r^2 \sin \theta \cdot dr d\theta d\varphi$$

✓ Ca urmare a transformării de coordonate $(x,y,z) \rightarrow (r,\theta,\varphi)$, ecuația lui Schrödinger pentru un atom hidrogenoid devine

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2r^2}{\hbar^2} (E - E_p) \psi = 0$$

sau

$$H\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi)$$

în care

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_N}{m_e + m_N}$$

m_e – masa electronului, m_N – masa nucleului, μ – masa redusă a sistemului

$$E_p = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \text{ energia potențială a electronului în câmpul nucleului}$$

✓ Forma generală a soluțiilor ecuației Schrödinger este

$$\boxed{\psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)}$$

și pune în evidență trei factori ca funcții de o singură variabilă, după cum urmează.

- ✓ Componenta radială a funcției de undă poate fi prezentată ca un produs de trei factori

$$R_{n,l}(r) = r^l \cdot ct \cdot P(r)^{n-l-1} \cdot e^{-\frac{r}{n}}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

$$P(r) = a + br + cr^2 + dr^3 + \dots$$

- ✓ Componenta unghiulară este de forma

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = ct \cdot F(\theta)^l \cdot F(\varphi)^m$$

Funcțiile $F(\theta), F(\varphi)$ sunt trigonometrice pentru unghiul polar și azimutal (doar funcții sinus și cosinus).

Tabel II.3.1. Componenta radială a funcție de undă hidrogenoide.

n	l	$R_{n,l}(r)$ unde $\rho = 2Zr/na_0$
1	0	$2(Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$[1/2(2)^{1/2}](Z/a_0)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$
2	1	$[1/2(6)^{1/2}](Z/a_0)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$[2/81(3)^{1/2}](Z/a_0)^{3/2} (27-18\rho+2\rho^2)e^{-\rho/2}$
3	1	$[4/81(6)^{1/2}](Z/a_0)^{3/2} (6-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3	2	$[4/81(30)^{1/2}](Z/a_0)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

Tabel II.3.2. Componenta angulară a funcție de undă hidrogenoide.

l	m	$\theta_{l,m}(\Theta)$	$\varphi_m(\Phi)$
0	0	$(2)^{1/2}/2$	$(1/2\pi)^{1/2}$
1	0	$[(6)^{1/2}/2]\cos\theta$	$(1/2\pi)^{1/2}$
1	+1	$[(3)^{1/2}/2]\sin\theta$	$(1/2\pi)^{1/2} e^{i\theta}$
1	-1	$[(3)^{1/2}/2]\sin\theta$	$(1/2\pi)^{1/2} e^{-i\theta}$
2	0	$[(15/2)^{1/2}/2][3\cos^2\theta-1]$	$(1/2\pi)^{1/2}$
2	+1	$[(15)^{1/2}/2]\sin\theta\cos\theta$	$(1/2\pi)^{1/2} e^{i\theta}$
2	-1	$[(15)^{1/2}/2]\sin\theta\cos\theta$	$(1/2\pi)^{1/2} e^{-i\theta}$
2	+2	$[(15)^{1/2}/4]\sin^2\theta$	$(1/2\pi)^{1/2} e^{2i\theta}$
2	-2	$[(15)^{1/2}/4]\sin^2\theta$	$(1/2\pi)^{1/2} e^{-2i\theta}$

- ✓ În Tabelele II.3.1 și II.3.2 se dau expresiile matematice ale acestor factori ai funcției de undă mono-electronică pentru numerele cuantice $n=1, 2$ și 3 și l, m .
- ✓ Dacă ψ este o soluție a ecuației Schrödinger, atunci și $N\psi$ este o soluție a ecuației Schrödinger (N este o constantă oarecare). Această libertate de variere a funcției de undă cu un factor constant înseamnă că este posibil ca întotdeauna să se găsească o *constantă de normare* astfel încât pentru o funcție de undă normată ($N\psi$), probabilitatea ca o particulă să se afle în sistem este unu ($P=1$)

$$\int_V |N\psi|^2 dV = 1 \Rightarrow N^2 \int_V \psi^2 dV = 1$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{\int_V \psi^2 dV}}$$

- ✓ *Densitatea de probabilitate* de a găsi particula în unitatea de volum dV este

$$\int_V \psi^* \psi dV, \quad dV = dx dy dz = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$$

$$r \in [0, \infty), \theta \in [0, \pi], \varphi \in [0, 2\pi]$$

- ✓ Punem condiția ca probabilitatea totală să fie 1 \Rightarrow particula trebuie să fie undeva în sistem

$$\int_V \psi^* \psi dV = 1 \Rightarrow \psi \text{ este astfel normalizată}$$

- ✓ ψ este finită, cu o singură valoare și continuă:
 - *finită*: $P \in [0, 1]$, dacă ψ ar fi infinită atunci $P \geq 1$ (fals);
 - *cu o singură valoare*: într-o regiune dată din spațiu există o singură probabilitate de a găsi particula, similar, în atomul de hidrogen, există o singură probabilitate de a găsi electronul la o distanță specificată față de nucleu. Nu există două probabilități diferite de a găsi electronul la o distanță specificată față de nucleu;
 - *continuă*: dacă există certitudinea de a găsi electronul la o distanță față de nucleu în atomul de hidrogen, va avea loc o ușoară modificare a probabilității, dacă distanța este modificată ușor \Rightarrow funcția de probabilitate nu are discontinuități \Rightarrow funcția de undă trebuie să fie continuă.

- ✓ Observație: dacă două funcții de undă îndeplinesc condiția $\int \psi_1 \psi_2 dV = 0$, spunem că cele două funcții de undă sunt ortogonale \Rightarrow *orbitalii* pe care îi descriu sunt *ortogonali*.
- ✓ *Valori proprii și funcții proprii*
 - $\hat{\Omega} \cdot f = a \cdot f$
 - $\hat{\Omega} = \text{operator}$
 - $a = \text{factor constant}$, valoarea proprie a operatorului (eigenvalue)
 - $f = \text{funcție de undă}$, funcție proprie (eigen-funcție) și este diferită pentru fiecare valoare proprie
 - Importanța ecuațiilor cu valori proprii este aceea că modelul exemplificat pentru ecuația Schrödinger se aplică și pentru alte observabile sau alte proprietăți măsurabile ale unui sistem.

II.3.2. Probleme rezolvate

1. Scrieți ecuația Schrödinger pentru sisteme unidimensionale și tridimensionale (ecuația staționară și ecuația temporală).

Rezolvare:

- ✓ sisteme unidimensionale

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi, \text{ cu soluțiile de forma}$$

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad A, B, k = ct.$$

$V(x)$ depinde de poziția x și reprezintă energia potențială a particulei

- ✓ sisteme tridimensionale

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla^2\psi + V(x, y, z)\psi = E\psi$$

$$\nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$$

✓ ecuația temporală

$$H\psi = i\hbar \frac{d\psi}{dt} \text{ (această ecuație este valabilă pentru evoluția unui sistem în timp)}$$

2. Scrieți expresia completă pentru funcția de undă pentru un electron determinat de numerele cuantice $n = 2, l = 1, m = +1$.

Rezolvare:

Din Tabelele II.3.1 și II.3.2 avem

$$\begin{aligned} \psi_{n,l,m} = \psi_{2,1,+1} &= \frac{1}{2(6)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho \cdot e^{-\rho/2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} (\sin \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} \\ &= \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \rho \cdot e^{-\rho/2} (\sin \theta) \cdot e^{i\varphi} \end{aligned}$$

3. Demonstrați că funcția de undă $\psi_{(r,\theta,\varphi)}$ satisface condiția de normare pentru întreg spațiul interatomic.

Rezolvare:

Premiza pentru a normaliza funcția de undă este

$$\int_V \psi^* \psi dV = 1$$

V – tot spațiul interatomic; dV – elementul de volum;

$$dV = dx dy dz = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$$

$$0 \leq r \leq \infty; 0 \leq \theta \leq \pi; 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

$$\begin{aligned} \int_V \psi^* \psi dV &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \rho \cdot e^{-\rho/2} (\sin \theta) e^{i\varphi} \right]^* \\ &\quad \times \left[\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \rho \cdot e^{-\rho/2} (\sin \theta) \cdot e^{i\varphi} \right] r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \int_{\text{tot-spațiul}} \psi^* \psi dV &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\frac{1}{8(\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \cdot e^{-\rho/2} (\sin \theta) e^{i\varphi} \right]^* \\
 &\times \left[\frac{1}{8(\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \rho \cdot e^{-\rho/2} (\sin \theta) \cdot e^{i\varphi} \right] r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\
 &= \frac{1}{64\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho^2 e^{-\rho} (\sin^3 \theta) r^2 dr d\theta d\varphi \\
 &= \frac{1}{64\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^5 \int_0^\infty \int_0^\pi r^4 \cdot e^{-Zr/a_0} \sin^3 \theta \cdot dr d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\
 &= \frac{1}{32} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^5 \int_0^\infty r^4 \cdot e^{-Zr/a_0} dr \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \\
 &= \frac{1}{32} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^5 \int_0^\infty r^4 \cdot e^{-Zr/a_0} dr \left[-\frac{1}{3} (\cos \theta) (\sin^2 \theta + 2) \right] \Big|_0^\pi \\
 &= -\frac{1}{96} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^5 \int_0^\infty r^4 \cdot e^{-Zr/a_0} dr [(-1)(0+2) - (1)(0+2)] \\
 &= \frac{1}{24} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^5 \int_0^\infty r^4 \cdot e^{-Zr/a_0} dr = \frac{1}{24} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^5 \frac{4!}{(Z/a_0)^5} = 1
 \end{aligned}$$

4. Să se normeze funcția de undă pentru atomul de Hidrogen caracterizat de funcția de undă: $\psi = N \cdot e^{-2r/a_0}$, unde a_0 este raza primei orbite.

Rezolvare:

$$\begin{aligned}
 \int_V |\psi|^2 dV = 1 &\Leftrightarrow \int_V N^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1 \\
 \Rightarrow N^2 &= \frac{1}{\int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr \cdot \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi}
 \end{aligned}$$

Iar apoi calculăm integralele

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr$$

$$f(r) = r^2 \Rightarrow f'(r) = 2r, \text{ iar } g'(r) = e^{-\frac{2r}{a_0}} \Rightarrow g(r) = -\frac{a_0}{2} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$$\Rightarrow I_1 = f(r)g(r) - \int_0^{\infty} f'(r)g(r)dr = -r^2 \cdot \frac{a_0}{2} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^{\infty} + a_0 \int_0^{\infty} r \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} dr =$$

$$\Rightarrow I_1 = 0 - \frac{a_0^2}{2} r \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^{\infty} + \frac{a_0^2}{2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = -\frac{a_0^3}{4} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^{\infty} = \frac{a_0^3}{4}$$

$$I_2 = \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = -\cos \theta \Big|_0^{\pi} = 1 + 1 = 2$$

$$I_3 = \int_0^{2\pi} d\varphi = \varphi \Big|_0^{2\pi} = 2\pi$$

$$\Rightarrow N^2 = \frac{1}{\frac{a_0^3}{4} \cdot 2 \cdot 2\pi} = \frac{1}{a_0^3 \cdot \pi} \Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{a_0^3 \pi}} = \frac{1}{a_0 \sqrt{a_0 \pi}}$$

Este bine de reținut relația Slater pentru calculul integralelor de forma (a se vedea și demonstrația din secțiunea I.12.2):

$$\boxed{\int_0^{\infty} r^n \cdot e^{-pr} dr = \frac{n!}{p^{n+1}}}$$

5. Demonstrați că orbitalii 1s și 2s sunt orbitali ortogonali.

Rezolvare:

$$\psi_{1s} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\pi^{1/2}} e^{-\rho/2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\pi^{1/2}} e^{-Zr/a_0}$$

$$\psi_{2s} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} (2 - \rho) e^{-\rho/2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{4(\pi)^{1/2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$\int_{\text{tot-spatiul}} \psi_{1s} \cdot \psi_{2s} dV = I$$

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\pi^{1/2}} e^{-Zr/a_0} \right] \left[\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \right] r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{4\pi(2)^{1/2}} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-3Zr/a_0} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{4\pi(2)^{1/2}} \int_0^\infty \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) r^2 e^{-3Zr/a_0} dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{2(2)^{1/2}} \int_0^\infty \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) r^2 e^{-3Zr/a_0} dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{2(2)^{1/2}} \int_0^\infty \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) r^2 e^{-3Zr/a_0} dr (-\cos \theta) \Big|_0^\pi \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{2(2)^{1/2}} \int_0^\infty \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) r^2 e^{-3Zr/a_0} dr (-1 - 1) \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{2^{1/2}} \left[\int_0^\infty r^2 e^{-Zr/a_0} dr - \frac{Z}{a_0} \int_0^\infty r^3 e^{-Zr/2a_0} dr \right] \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{2^{1/2}} \left[2 \frac{2!}{(3Z/2a_0)^3} - \frac{Z}{a_0} \left(\frac{3!}{(3Z/2a_0)^4} \right) \right] \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{2^{1/2}} \left[\frac{32}{27} \left(\frac{a_0}{Z}\right)^3 - \frac{Z}{a_0} \left(\frac{a_0}{Z}\right)^4 \left(\frac{96}{81}\right) \right] = 0 \end{aligned}$$

⇒ cei doi orbitali (1s și 2s) sunt ortogonali.

6. Se consideră funcția de undă $\psi = N \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \cos\theta$ unde $N = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^5}}$.

Se cere

- Probabilitatea de a găsi electronul la o distanță r față de nucleu;
- Calculați valoarea medie a distanței (razei r);
- Probabilitatea de a găsi electronul între $\theta = 170^\circ - 180^\circ$;
- Probabilitatea de a găsi electronul între $\theta = 80^\circ - 100^\circ$.

Rezolvare:

$$a. P(r) = r^2 \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot |\psi|^2$$

$$P(r) = N^2 \cdot r^4 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

Deci, $P(r)$ ne va da un polinom care este în funcție de r .

Calculăm integralele și obținem

$$P(r) = N^2 \cdot r^4 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot \frac{2}{3} \cdot 2\pi = \frac{1}{32\pi a_0^5} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot r^4 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\Rightarrow P(r) = \frac{1}{24a_0^5} \cdot r^4 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Pentru a calcula valoarea minimă a distanței calculăm prima

derivată și rezolvăm ecuația $P'(r) = 0$ sau $\frac{dP(r)}{dr} = 0$:

$$P'(r) = \frac{1}{24a_0^5} \cdot [4r^3 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} + r^4 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot (-\frac{1}{a_0})] = 0$$

$$\Rightarrow P'(r) = \frac{e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot r^3}{24a_0^5} (4 - \frac{r}{a_0}) = 0$$

$$\begin{cases} 4 - \frac{r}{a_0} = 0 \Rightarrow r_1 = 4a_0 \text{ (val. maximă)} \\ \frac{e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot r^3}{24a_0^5} = 0 \Rightarrow r_2 = 0 \end{cases}$$

Cea mai probabilă valoare este $r=4a_0$

b. Pentru a calcula valoarea medie a razei folosim relația

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} rP(r)dr$$

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r \cdot \frac{1}{24a_0^5} \cdot r^4 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} dr = \frac{1}{24a_0^5} \int_0^{\infty} r^5 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} dr = \frac{1}{24a_0^5} \cdot \frac{5!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^6}$$

$$\langle r \rangle = \frac{1}{24a_0^5} \cdot 120a_0^6 = 5a_0^6$$

c. Calculăm probabilitatea astfel

$$P = \int_0^{\infty} N^2 \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot r^2 dr \cdot \int_{170}^{180} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$P = \frac{1}{32\pi a_0^5} \cdot \frac{4!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^5} \cdot \left(-\frac{\cos^3 \theta}{3}\right) \Big|_{170}^{180} \cdot 2\pi$$

$$P = \frac{1}{2} [1 + \cos^3(170^\circ)] = 0,0224$$

d. În acest caz probabilitatea este:

$$P = \int_0^{\infty} N^2 \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot r^2 dr \cdot \int_{80}^{100} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$P = \frac{1}{32\pi a_0^5} \cdot \frac{4!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^5} \cdot \left(-\frac{\cos^3 \theta}{3}\right) \Big|_{80}^{100} \cdot 2\pi$$

$$P = \frac{1}{2}[-\cos^3(100^\circ) + \cos^3(80^\circ)] = 0,0052 = 5,2\%$$

7. Să se arate că e^{ax} este o funcție proprie a operatorului $\hat{\Omega} = \frac{d}{dx}$ și să se găsească valoarea proprie corespunzătoare.

Rezolvare:

$$\left. \begin{array}{l} \hat{\Omega} = \frac{d}{dx} \\ f = e^{ax} \end{array} \right\} \Rightarrow \hat{\Omega}f = \frac{d}{dx}e^{ax} = a \cdot e^{ax}$$

Deci, s-a obținut: $\hat{\Omega}f = \text{val.const.} \cdot \text{funcț. } f$

\Rightarrow funcția e^{ax} este o funcție proprie a operatorului $\hat{\Omega} = \frac{d}{dx}$

\Rightarrow valoarea proprie a funcției f este factorul constant a

II.3.3. Probleme propuse

1. Scrieți expresia completă pentru funcția de undă a unui electron determinat de numerele cuantice $n=3$, $l=2$ și $m=+1$.
2. Să se normalize funcția de undă pentru orbitalul cu energia cea mai mică în

cazul unui atom hidrogenoid caracterizat de funcția de undă $\psi = N \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$.

3. Pentru atomul de hidrogen orbitalul este descris de funcția de undă

$$\psi = N \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta.$$

a. aflați numerele cuantice (n , l și m) și precizați despre ce orbital este vorba;

b. demonstrați că constanta de normalizare este $N = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^5}}$;

c. calculați care este valoarea cea mai probabilă a distanței dintre electron și nucleu.

4. Pentru ionul hidrogenoid He^+ funcția de undă este $\psi = N \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{2r}{3a_0}} \cos \theta$.

- identificați numerele cuantice (n , l și m);
- determinați valoarea constantei de normalizare N .

5. Demonstrați că orbitalii p_z și p_x sunt ortogonali.

Indicație: pentru orbitalul p_z : $n=2$, $l=1$, $m=0$, iar pentru orbitalul p_x : $n=2$, $l=1$, $m=1$.

6. Pentru orbitalul $1s$ în cazul atomilor hidrogenoizi din perioada a -2-a (Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} , C^{5+} , N^{6+} , O^{7+} , F^{8+} , Ne^{9+}) aflați valoarea medie a razei $\langle r \rangle$ și prezentați rezultatele într-un tabel.

Indicație: raza medie se mai poate calcula și folosind relația $\langle r \rangle = \int_V r \cdot \psi^2 dV$

7. Demonstrați că distribuția maximă a componentei radiale pentru un atom hidrogenoid este $r = a_0 / Z$. Aflați valoarea numerică pentru ionii B^{4+} și C^{5+} .

Indicație: densitatea de probabilitate este $P_{n,l} = r^2 |R_{n,l}|^2$, iar pentru a afla valoarea maximă sau minimă se rezolvă ecuația $\frac{dP_{n,l}(r)}{dr} = 0$.

8. Demonstrați că dacă $\psi = N \cdot e^{im\varphi}$ este o funcție definită pe intervalul $[0, 2\pi]$ constanta de normalizare este $N = (2\pi)^{-1/2}$.

9. Calculați probabilitatea ca electronul de pe orbitalul $1s$ al atomului de hidrogen să se afla la o distanță de nucleu între 0 și 2 Å.

10. Care este valoarea cea mai probabilă pentru distanța nucleu-electron, r , pentru un orbital caracterizat de funcția de undă $\psi = N r e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \sin \varphi$. Calculați întâi constanta de normalizare. (*Verificare* $N = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^5}}$).

11. Pentru ionul hidrogenoid He^+ funcția de undă este $\psi = N \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} \sin \theta$.

- determinați valoarea constantei de normalizare N ;
- care este probabilitatea ca electronul să se afle la o distanță față de nucleu între $r=0$ și $r=4a_0$.

12. Pentru ionul He^+ scrieți funcția de undă ce caracterizează orbitalul 1s și:

- aflați valoarea cea mai probabilă a distanței dintre nucleu și electron;
- valoarea $\langle r \rangle$.

13. Verificați dacă e^{ax^2} este o funcție proprie a operatorului d/dx și dacă este, aflați valoarea proprie corespunzătoare.

14. Se consideră funcția $\cos ax$. Verificați dacă este o funcție proprie pentru operatorul

- $\frac{d}{dx}$
- $\frac{d^2}{dx^2}$

Calculați valoarea proprie a funcției.

15. Se consideră funcția $x \sin ax$. Verificați dacă este o funcție proprie pentru operatorul

- $\frac{d}{dx}$
- $\frac{d^2}{dx^2}$

Calculați valoarea proprie a funcției.

II.3.4. Test

Fiecare întrebare are un singur răspuns corect și este punctată cu 1 punct.

1. Când un sistem se află într-o anumită stare, staționară sau nu, funcția de undă îndeplinește:

- $H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$;
- $H\psi = E\psi$;
- $\int \psi^2 dV = 1$;

- d. nu trebuie să îndeplinească o anumită condiție.
2. $\psi(x, y, z, t)$ este funcția de undă a unei particule într-o stare dată. Probabilitatea de a întâlni o particulă într-un volum diferențial $dV = dx dy dz$ în punctul (x, y, z) la momentul t este:
- este $\psi^* \psi$ dacă ψ este normalizată;
 - este $\psi^* \psi dx dy dz$ dacă ψ este normalizată;
 - este $\psi^* \psi dx dy dz$;
 - este $\psi^* \psi$.
3. Numerele cuantice care corespund la următorul orbital în cazul atomului de hidrogen, caracterizat de funcția de undă $\psi_{n,l,m} = N r e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\varphi}$ sunt:
- $n=1, l=1, m=1$;
 - $n=2, l=1, m=0$;
 - $n=2, l=1, m=1$;
 - $n=3, l=0, m=0$.
4. Funcția de undă pentru un sistem dat, este normalizată când
- este îndeplinită relația $H\psi = E\psi$;
 - este îndeplinită relația $H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$;
 - când $\psi^2 dV$ este o densitate de probabilitate;
 - când ψ este continuă.
5. Condiția pentru normalizarea unei funcții de undă hidrogenoide este

$$a. \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \psi^2 dr d\theta d\varphi = 1;$$

$$b. \int_{r=0}^{\pi} \int_{\theta=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \psi^2 dr d\theta d\varphi = 1;$$

$$c. \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \psi^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1;$$

$$d. \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{\infty} \psi^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1.$$

6. O particulă este descrisă de funcția de undă $\psi(x) = N x e^{-\alpha x^2}$ când
- densitatea de probabilitate de a găsi particula este nulă în punctul $x=0$;

- b. densitatea de probabilitate de a găsi particula este maximă în punctul $x=0$;
- c. densitatea de probabilitate are un minim în punctul $x=0$;
- d. funcția ia aceeași valoare în punctul $x=a$ și $x=-a$.
7. Pentru funcția de undă $\psi(x) = Ne^{-r/3a_0}$, constanta de normalizare N este
- a. $N = 1/27\pi a_0^3$;
- b. $N = 1/3\sqrt{3\pi a_0^2}$;
- c. $N = 1/3a_0\sqrt{3\pi a_0}$;
- d. $N = 1/\sqrt{27\pi a_0^2}$
8. Funcția e^{-bx} este definită pe domeniul $(0, \infty)$, unde b este o constantă. Această funcție este normalizată pentru
- a. $N = 1/2b$;
- b. $N = 1/\sqrt{2b}$;
- c. N poate fi orice număr constant;
- d. N nu se poate calcula în cazul acestei funcții.
9. Pentru orbitalul caracterizat de numerele cuantice $n=1$ și $l=0$, componenta radială
- a. nu depinde de distanța r ;
- b. este de forma $R_{1,0} = ct \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2}}$;
- c. se anulează numai pentru $r = \infty$;
- d. pătratul ei nu se anulează la $r = \infty$.
10. Funcția de undă normalizată pentru un atom hidrogenoid (orbitalul 1s) este $\psi = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$. Valoarea medie a distanței de la nucleu la electron pentru orbitalul 1s al atomului de hidrogen și al ionului de He^+ este:
- a. $r_m = \frac{3}{2}a_0$ și $r_m = \frac{3}{4}a_0$;
- b. $r_m = \frac{1}{2}a_0$ și $r_m = \frac{1}{4}a_0$;
- c. $r_m = \sqrt{\frac{3}{2}}a_0$ și $r_m = \sqrt{\frac{3}{4}}a_0$;
- d. $r_m = a_0$ și $r_m = \frac{1}{2}a_0$.

II.4: Termeni spectrali ai atomilor polielectronici

II.4.1. Breviar teoretic

- ✓ Stările electronice ale electronilor într-un atom multielectronic se pot descrie aproximativ pe baza *modelului vectorial al atomului* (care păstrează cuplarea mărimilor vectoriale ale electronului întâlnite la atomul mono-electronic) dar ia în considerare toate interacțiunile posibile în atomul multielectronic, în ordinea mărimii lor
 - forțele electrostatice ale câmpului central;
 - forțele electrostatice de repulsie interelectronică;
 - forțele magnetice de cuplare spin-orbită.
- ✓ Luarea în considerare a acestor interacții, are ca efect ridicarea degenerării nivelului de energie mono-electronic, care sub *influența repulsiei dintre electroni* se scindează în *grupe de nivele de energie*, numite *termeni spectrali* (în general degenerați). Sub influența *interacției spin-orbită*, termenii se scindează în *stări energetice*, iar în prezența unui câmp magnetic în *microstări* nedegenerate.
- ✓ Atomul poate fi reprezentat printr-un model vectorial constituit din vectorii celor 3 momente cinetice (respectiv magnetice) cuantificate
 - momentul orbital;
 - momentul de spin;
 - momentul total.
- ✓ Compunerea vectorială a numerelor cuantice ale atomilor individuali (numere prin care sunt definite momentele cinetice ale acestora) dă numerele cuantice totale ale atomului: L, S, J.

Momente cinetice totale pentru N electroni	Relații de cuantificare	Numerele cuantice rezultante ale atomilor
<u>Orbital</u>		<u>Orbital total L</u>
$P_L = \sum_{i=1}^N p_{l_i}$	$P_L = \sqrt{L(L+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$	$L = \sum_{i=1}^N l_i$
<u>Spin</u>		$S = \sum_{i=1}^N s_i$
$P_S = \sum_{i=1}^N p_{s_i}$	$P_S = \sqrt{S(S+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$	2S+1: multiplicitate de spin
<u>Total</u>		$J = L \pm S$
$P_J = P_L + P_S$	$P_J = \sqrt{J(J+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$	

- ✓ Starea unui electron dintr-un atom este caracterizată, pe lângă *numărul cuantic principal*, *numărul cuantic orbital* $n = 0, 1, 2, \dots$, *numărul cuantic magnetic orbital* $l = 0, 1, \dots, n - 1$ și de *numărul cuantic magnetic de spin* $s = \pm 1/2$.
- ✓ Datorită faptului că momentele magnetice asociate momentelor cinetice orbital și de spin ale electronului interacționează între ele, starea electronului și implicit energia acestuia, va depinde de această interacție, numită *interacția spin – orbită*.
- ✓ În cazul unui atom cu un singur electron, interacția spin – orbită conduce la un moment cinetic total \vec{j} al electronului care este suma vectorială a celor două momente cinetice

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$$

- ✓ Deoarece momentele cinetice (magnetice) ale electronilor cuplați din straturile interioare complet ocupate cu electroni sunt nule prin compensare, ne interesează doar compunerea momentelor cinetice (magnetice) ale electronilor necuplați din stratul exterior, în general incomplet ocupat cu electroni.
- ✓ Considerarea repulsiei interelectronice și a cuplării spin-orbită pentru electronii din stratul exterior care duce la 2 scheme de cuplaj pentru determinarea nivelelor de energie finale în sistemele multielectronice, cuplaj L, S (cuplaj Russell-Saunders) și cuplaj J,J.
- ✓ Cuplaj L-S (Russel-Saunders) numit normal care se realizează cuplând distinct
 - momentele cuantice orbitale ale electronilor pentru a obține momentul cuantic orbital total $\vec{M}_e = \sum_i \vec{p}_{li}$;
 - momentele cinetice de spin ale electronilor individuali pentru a obține momentul cinetic de spin total $\vec{M}_s = \sum_i \vec{p}_s$;
 - prin însumarea celor două momente totale rezultă momentul cinetic total al atomului:

$$\vec{M}_J = \vec{M}_L \pm \vec{M}_S$$

- ✓ Cuplajul J-J se recomandă pentru cazurile în care interacțiunea spin-orbită a electronilor este mai intensă decât interacțiunea dintre electronii care populează diferite stări energetice. Se cuplează vectorial momentul

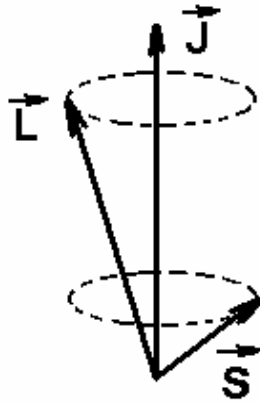
cinetic orbital \vec{p}_l cu momentul de spin \vec{p}_s pentru fiecare electron, rezultând momentul cinetic total al electronului, \vec{p}_j

$$\vec{p}_j = \vec{p}_l + \vec{p}_s$$

- Însușind vectorial momentele rezultate \vec{p}_{si} se obține momentul cinetic total al atomului

$$\vec{M}_J = \sum_i \vec{p}_{ji} = \sum_i (p_l \pm p_s)_i$$

- ✓ Momentul cinetic total \vec{J} al atomului este dat de suma: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$



- ✓ Pentru calcularea termenilor spectrali $^{2S+1}L_J$ este necesar să se cunoască valorile numerelor cuantice totale L, S și J, iar 2S+1 indică *multiplicitatea de spin*.
- ✓ Fiecare valoare a lui L se notează cu un simbol împrumutat din spectroscopie.

L	0	1	2	3	4
Simbol	S	P	D	F	G

- ✓ Multiplicitatea 2S+1 indică totalitatea stărilor energetice (microstări) dintr-un atom cu mai mulți electroni, când este introdus în câmp magnetic exterior, ridicându-se astfel ultima degenerare din atom.
- ✓ Starea fundamentală, starea cea mai joasă din punct de vedere energetic, poate fi stabilită relativ ușor, conform regulilor lui Hund:
 - Termenul stării fundamentale are întotdeauna multiplicitatea de spin maximă (2S+1).

- Dacă mai mulți termeni îndeplinesc prima condiție, termenul fundamental este acela cu cea mai mare valoare a lui L .
- Pentru cazurile în care nivelul parțial ocupat conține $< \frac{1}{2}$ din numărul total de electroni (înainte de semioocupare $p^1 - p^3, d^1 - d^5, f^1 - f^7$) starea energetică cea mai joasă este caracterizată de $J_{\min} = L - S$, iar după semioocupare prin $J_{\max} = L + S$.
- ✓ Pe baza acestor reguli se calculează starea energetică fundamentală și se dă simbolul de stare fundamentală $^{2S+1}L_J$ care însoțește întotdeauna configurația electronică a elementelor, J este momentul angular total.
- ✓ Interacția spin – orbită determină desplicarea termenilor spectrali conducând la apariția *structurii fine* a spectrelor atomice.
- ✓ Liniile de structură fină sunt rezultatul tranzițiilor atomului, între aceste nivele, sub acțiunea unei perturbații externe, obținerea lor fiind guvernată de anumite *reguli de selecție*.

II.4.2. Probleme rezolvate

1. Calculați numărul cuantic de spin total pentru

- a. 2 electroni cu spini paraleli;
- b. 2 electroni cu spini antiparaleli
- c. 5 electroni cu spini paraleli;
- d. 5 electroni dintre care 4 cuplați perechi.

Rezolvare:

- a. $S = s_1 + s_2 = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$
- b. $S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$
- c. $S = 5 \cdot (\pm \frac{1}{2}) = \frac{5}{2}$
- d. $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} = \pm \frac{1}{2}$

2. Pentru un atom cu trei electroni de valență să se stabilească multiplicitatea termenilor spectrali și să se scrie valorile pe care le poate lua J în fiecare caz.

Rezolvare:

Pentru un atom cu trei electroni de valență numărul cuantic de spin ia valorile

$$S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

➤ Pentru $S = \frac{3}{2} \Rightarrow 2S + 1 = 4$ avem cuarteți, caracterizați de valorile

$$J = L + \frac{3}{2}, L + \frac{1}{2}, L - \frac{1}{2}, L - \frac{3}{2}$$

➤ Pentru $S = \frac{1}{2} \Rightarrow 2S + 1 = 2$ avem dubleți, caracterizați de valorile

$$J = L + \frac{1}{2}, L - \frac{1}{2}$$

3. Calculați toate valorile posibile ale lui J pentru un atom hidrogenoid al cărui electron populează nivelul energetic $n=5$ și completați tabelul:

$l = 0$	Simbolul pentru L	s	J
0			
...			
5			

Rezolvare:

l	Simbolul pentru L	s	J
0	S	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
1	P	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$
2	D	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}, \frac{3}{2}$
3	F	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}, \frac{5}{2}$
4	G	$\frac{1}{2}$	$\frac{9}{2}, \frac{7}{2}$

4. Un atom se află în starea spectrală ${}^2P_{3/2}$. Care sunt numerele cuantice care caracterizează acest atom?

Rezolvare:

$$\left. \begin{array}{l} 2S + 1 = 2 \Rightarrow S = \frac{1}{2} \\ J = \frac{3}{2} \end{array} \right\} \Rightarrow L = J - S = 1 \text{ sau } L = J + S = 2$$

Deoarece are simbolul P, valoarea corectă pentru L este 1.

Deci numerele cuantice sunt $S = \frac{1}{2}, L = 1, J = \frac{3}{2}$.

5. Pentru atomul de azot ($Z=7$) să se scrie simbolurile termenilor spectrali.

Rezolvare:

$$Z = 7 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^3 \quad 2p^3: \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$$

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \Rightarrow 2S + 1 = 4$$

Pentru doi electroni: $L = l_1 + l_2; l_1 + l_2 - 1; \dots; |l_1 - l_2|$

Avem trei electroni plasați în orbital de tip p ($l=1$), deci $l_1 = l_2 = l_3 = 1$

$$\Rightarrow L = 3, 2, 1, 0 \Rightarrow \text{simbol} : F, D, P, S$$

$$\Rightarrow J = \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$$

Deci, simbolurile spectrale sunt:

$${}^4F_{9/2}, {}^4D_{7/2}, {}^4P_{5/2}, {}^4S_{3/2}$$

6. Să se scrie simbolurile termenilor spectrali pentru configurația excitată $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$.

Rezolvare:

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \Rightarrow 2S + 1 = 3$$

Pentru doi electroni: $L = l_1 + l_2; l_1 + l_2 - 1; \dots; |l_1 - l_2|$

Avem doi electroni plasați în orbital de tip p ($l=1$), deci $l_1 = l_2 = 1$

$$\Rightarrow L = 2, 1, 0 \Rightarrow \text{simbol} : D, P, S$$

$$\Rightarrow J = 3, 2, 1$$

Deci, simbolurile spectrale sunt:

$${}^3D_3, {}^3P_2, {}^3S_1$$

II.4.3. Probleme propuse

1. Scrieți setul de numere cuantice pentru electronul distinctiv în cazul următoarelor specii chimice: Na^+ , Cu, Cr, Zn, S^{2-} , O.
2. Să se deducă simbolurile spectrale pentru un atom care are pe ultimul substrat
 - a. doi electroni de tip d;
 - b. trei electroni de tip p.
3. Pentru atomul de fluor ($Z=9$) și atomul de calciu ($Z=20$) scrieți simbolurile spectrale.
4. Să se scrie simbolurile termenilor pentru configurația excitată $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^2$.
5. Determinați multiplicitatea de spin posibilă pentru următoarele configurații electronice: $p^4, d^2, d^6, f^1, f^4, f^7, f^{11}, f^{14}$.
6. Determinați simbolul spectral al stării fundamentale pentru fiecare atom cu $Z < 10$.
7. Determinați simbolul spectral al stării fundamentale pentru fiecare atom cu $21 < Z < 30$.
8. Aflați numerele cuantice S, L, J pentru atomul care are simbolul spectral 3D_3 .
9. Determinați momentul angular electronic total pentru stările spectrale: ${}^1S, {}^2S, {}^3F, {}^4D$.
10. Pentru următoarele configurații electronice ale atomului de carbon scrieți simbolurile termenilor spectrali
 - a. $1s^2 2s^2 2p^2$;
 - b. $1s^2 2s^2 2p^1 3s^1$.

II.4.4. Test

Fiecare întrebare are un singur răspuns corect și este punctată cu 1 punct.

1. Numărul cuantic magnetic orbital
 - a. are valori de la 1 până la n, unde n este numărul cuantic principal;
 - b. are valori întregi;
 - c. are valori naturale mai mici decât numărul cuantic principal;
 - d. are valoarea 0, 1, ..., n, unde n este numărul cuantic principal.

2. În cazul unui atom cu un singur electron, interacția spin – orbită conduce la un moment cinetic total \vec{j} care
 - a. este o sumă vectorială;
 - b. se calculează $\vec{j} = \vec{l} + s$;
 - c. se calculează $\vec{j} = l + s$;
 - d. se calculează $j = \vec{l} + s$.

3. Atomul care are doi electroni de tip p cu spin paralel
 - a. multiplicitatea este 2;
 - b. valoarea maximă pentru L este 1;
 - c. momentul angular total J poate fi 5, 4, 3;
 - d. multiplicitatea este 4.

4. Un atom se află în starea spectrală 3P_2
 - a. poate avea configurația $1s^2 2s^2 2p^2$;
 - b. are S=2;
 - c. multiplicitatea este 2;
 - d. nici un răspuns nu este corect.

5. Pentru atomul de sodiu (Z=11)
 - a. L=1;
 - b. S=1;
 - c. are simbolul spectral 2S_2 ;
 - d. multiplicitatea este 2.

6. Electronul distinctiv în cazul atomului de Al este caracterizat de setul de numere cuantice
 - a. $n = 3, l = 1, m = 1, s = \frac{1}{2}$;
 - b. $n = 3, l = 1, m = 0, s = \frac{1}{2}$;

- c. $n = 3, l = 1, m = 1, s = -\frac{1}{2}$;
- d. $n = 3, l = 1, m = -1, s = \frac{1}{2}$.

7. În cazul atomului de sodiu, în spectru apare

- a. un cuartet;
- b. un triplet;
- c. un dublet;
- d. un singlet.

8. Pentru configurația electronică p^1

- a. multiplicitatea este 2;
- b. L este 2;
- c. J este 3;
- d. simbolul spectral este 3P_2 .

9. Pentru configurația f^1d^1 există

- a. un simbol spectral 4H_5 ;
- b. un simbol spectral 4H_6 ;
- c. un simbol spectral 3H_5 ;
- d. un simbol spectral 3H_6 .

10. Pentru atomul de calciu aflat în stare fundamentală

- a. simbolul spectral este 1S_2 ;
- b. simbolul spectral este $^1S_{\frac{1}{2}}$;
- c. simbolul spectral este 2S_2 ;
- d. simbolul spectral este $^2S_{\frac{1}{2}}$.

II.5: Introducere în Spectroscopie

II.5.1. Noțiuni generale

Putem considera că spectroscopia își are începutul în anul 1666, an în care Sir Isaac Newton a descoperit că lumina soarelui, trecută printr-o diafragmă și apoi printr-o prismă de cristal, se transformă la ieșire într-un set de benzi colorate ca la curcubeu (despre care știm acum că se formează prin refracția luminii solare pe picăturile de apă). Newton a arătat că frumoasele culori care se obțin la ieșire nu se formează în cristal.

Benzile colorate de la ieșirea din prismă au fost numite de Newton “spectru”.

Cuvântul *spectru* este folosit destul de des. De exemplu putem vorbi despre spectru de opinii sau spectru de activitate. Chiar și într-un context științific cuvântul spectru este utilizat în circumstanțe diferite. În fizică și chimie prin spectru înțelegem de obicei un *șir discret* sau un *interval de frecvențe*.

Fraunhofer a făcut o hartă a liniilor solare de absorbție și a denumit pe cele mai intense cu primele 8 litere ale alfabetului (de la A la H), notații care s-au perpetuat mult timp după aceea (vezi linia D a sodiului, linia D a heliului, de la linia D galbenă a lui Fraunhofer). Mult timp nu s-a știut care este originea liniilor Fraunhofer. De-abia în 1860, L. Foucault a arătat că lumina de la un arc puternic, care trece printr-o flacăra de Na aflată în fața fantei unui spectroscop, determină apariția unui spectru care prezintă două linii negre exact în aceeași poziție ca cele două linii D din spectrul soarelui. Imediat, Kirchoff a elaborat teoria cum că soarele este înconjurat de straturi de gaze care acționează ca absorbanți pentru radiațiile emise de suprafața încălzită a soarelui. În câțiva ani apoi, s-a demonstrat că multe dintre elementele care se găsesc pe pământ se află și în soare. Astăzi se știe că liniile C, F aparțin hidrogenului, linia D sodiului, linia H calciului etc.

Primul aparat spectral, *spectroscopul*, inventat de către Bunsen și Kirchoff în anul 1859, folosea o prismă pentru separarea radiațiilor de diverse lungimi de undă. Aparatul lor avea tot ce era necesar: fanta reglabilă, lentile, prisma, scala de referință și luneta de observare așa cum avem și noi în laborator.

Cu ajutorul spectroscopului au fost determinate elemente necunoscute până atunci ca rubidiu, cesiu, taliu și indiu, pe baza liniilor spectrale emise.

Drept receptor se folosește ochiul uman. În cazul în care spectrul se înregistrează pe o placă fotografică, aparatul se numește spectrograf, dar această metodă nu prea se mai utilizează în zilele noastre. Dacă drept receptor se folosește un dispozitiv electronic capabil să înregistreze intensitatea radiației

incidente în funcție de lungimea de undă, aparatul poartă numele de spectrometru sau spectrofotometru.

Din cele de mai sus reiese că spectroscopia este capitolul fizicii care se ocupă cu studiul spectrelor obținute prin diverse metode experimentale. În general aceste spectre pot fi de *absorbție* sau de *emisie*. Atât spectrele de emisie, cât și cele de absorbție se pot utiliza în analiza calitativă, deoarece oferă informații privind substanțele emițătoare sau absorbante.

Cunoașterea intensității liniilor spectrale, sau a benzilor, permite o analiză cantitativă.

Spectroscopia ocupă o poziție specială în fizică și chimie deoarece oferă răspunsuri la întrebările privind structura atomo-moleculară.

În ultimul timp, principalul progres a fost computerizarea instrumentației spectrometrice pentru toate tipurile de analize, lucru care a deschis noi perspective prelucrării numerice rapide a semnalelor, ceea ce a condus chiar la noi metode (de exemplu extinderea aplicării transformatei Fourier în analizele chimice) dar și utilizarea fibrelor optice, pentru dirijarea drumului optic, ceea ce a dus la micșorarea dimensiunilor instrumentelor.

Tabelul de mai jos prezintă diversele domenii ale radiațiilor electromagnetice și tipurile de tranziții care conduc la emisia sau absorbția radiației din domeniul respectiv.

Radiația electromagnetică	Lungimea de undă (λ)	Tipul tranziției
<i>Microunde</i>	25 μm - 1 mm	rotații moleculare
<i>Infraroșu</i>	2,5 μm – 25 μm	vibrații moleculare
<i>Infraroșu apropiat</i>	700 nm – 2,5 μm	electroni de valență vibrații moleculare
<i>Vizibil</i>	400 nm – 700 nm	electroni de valență
<i>Ultraviolet</i>	10 nm – 400 nm	electroni de valență

Spectroscopia poate fi împărțită în mai multe ramuri, în funcție de lungimea de undă a radiației electromagnetice din spectrul considerat. Astfel există spectroscopie de

- microunde;
- infraroșu;
- vizibil;
- ultraviolet.

În funcție de tipul tranziției implicate în procesul de emisie sau absorbție vorbim despre spectroscopie de:

- rotație;
- vibrație;
- electronică;
- ionizare.

Observație: Există un tip de spectru care nu implică nici proces de absorbție, nici de emisie. Este vorba despre *spectroscopia Raman* care studiază radiația împrăștiată (difuzată) de probă. Sursa radiației poate fi în vizibil, ultraviolet apropiat sau infraroșu apropiat.

În Figura II.5.1 este prezentată diagrama spectrului electromagnetic în funcție de lungimea de undă, frecvență și energie:

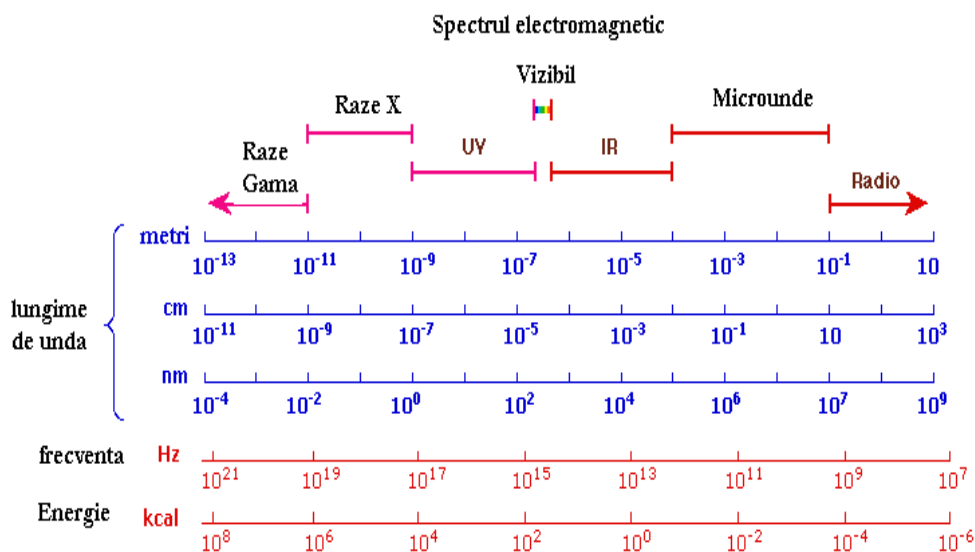


Figura II.5.1. Spectrul electromagnetic.

O moleculă poate suferi, prin absorbția unui foton și în funcție de energia acestuia, trei feluri de schimbări sau variații ale energiei ei: o variație a energiei de rotație, o variație a energiei de vibrație și o variație a energiei electronice.

Fiecare moleculă posedă deci niveluri energetice de rotație, de vibrație și electronice proprii, caracterizate prin numere cuantice. Fiecare tranziție între două niveluri energetice, diferite prin numerele lor cuantice, determină apariția unei *linii*, în spectrul de absorbție al moleculei. Liniile spectrale se contopesc apărând în spectru *benzi de absorbție*.

II.5.2. Vibrații moleculare

Energia totală a unei molecule va fi dată de

$$E = E_e + E_v + E_r$$

unde cei trei termeni reprezintă contribuția electronilor, respectiv a mișcărilor de vibrație și rotație.

Atomii din molecule sunt legați prin orbitali moleculari de legătură. Reprezentarea legăturilor chimice prin linii ne duce cu gândul la o structură rigidă a moleculei, în care legăturile ar fi niște „bare” care conectează atomii. Însă această reprezentare nu ține cont de mișcarea de vibrație a atomilor, de aceea o imagine mai apropiată de realitate ar fi cea a unor atomi legați prin „resorturi” (vezi Figura II.5.2).

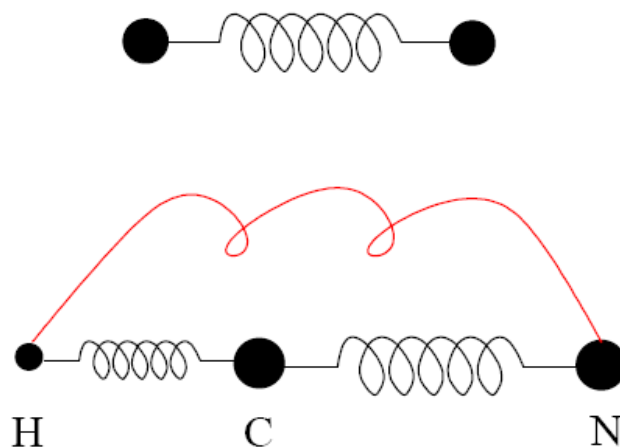


Figura II.5.2. Modelul atomilor legați prin „resorturi”.

Constanta de elasticitate a resortului depinde de molculă și crește odată cu multiplicitatea legăturii. De exemplu constanta de elasticitate va fi mai mare în cazul moleculei de N_2 decât în cazul moleculei de O_2 . În cazul moleculelor poliatomice liniare, cum este molecula de HCN, trebuie să ținem cont de faptul că molecula tinde să se încovoieze în jurul atomului de C. De aceea apare un „resort” suplimentar în Figura II.5.2. Se observă astfel că în cazul unei molecule poliatomice liniare avem două tipuri de mișcări de vibrație: prima este vibrația de întindere, iar a doua de încovoiere.

În molecule biatomice avem de-a face cu mișcarea de vibrație de întindere și comprimare. O molculă biatomică este caracterizată printr-un singur mod de vibrație, cel de întindere. O molculă liniară formată din trei atomi va avea două

moduri de vibrație de întindere și un mod de vibrație de încovoiere (vezi figura II.5.3). Să considerăm acum molecula de H_2O care este o moleculă neliniară. Și în acest caz avem trei moduri de vibrație: ν_1 și ν_3 reprezintă mișcările de vibrație de întindere (simetrică și antisimetrică), iar ν_2 mișcarea de vibrație de încovoiere (vezi Figura II.5.3).

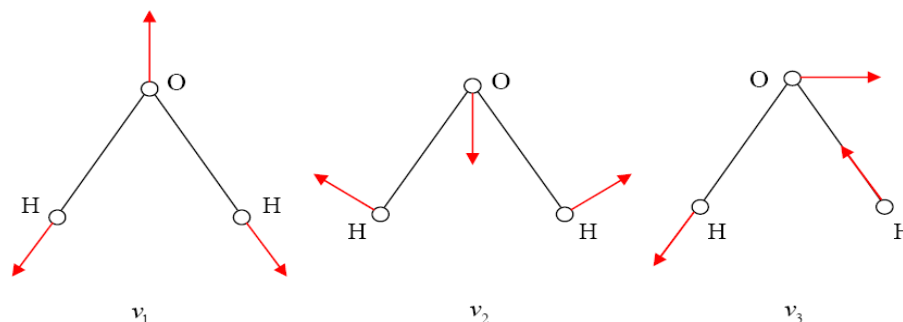


Figura II.5.3. Mișcarea de vibrație în molecula de apă.

O moleculă poliatomică liniară formată din N atomi va avea $3N-5$ moduri normale de vibrație, iar o moleculă neliniară $3N-6$ moduri. Trebuie menționat că numerele de undă corespunzătoare vibrației de încovoiere sunt mult mai mici decât cele corespunzătoare vibrației de întindere. În cazul moleculelor poliatomice putem vorbi despre vibrație de grup. De exemplu în cazul moleculei de acetilenă legăturile $C-H$ și $C \equiv C$ sunt suficient de diferite astfel încât vibrațiile respective să fie tratate aproape independent. De aceea numărul de undă corespunzător vibrației de întindere a legăturii $C \equiv C$ în moleculele propinei (metilacetilenei) și fenilacetilenei va avea aproximativ aceeași valoare ca în cazul acetilenei. Adică, modul de întindere $C \equiv C$ reprezintă o vibrație de grup caracterizată printr-un număr de undă ce poate fi transferat și la alte molecule care conțin același grup.

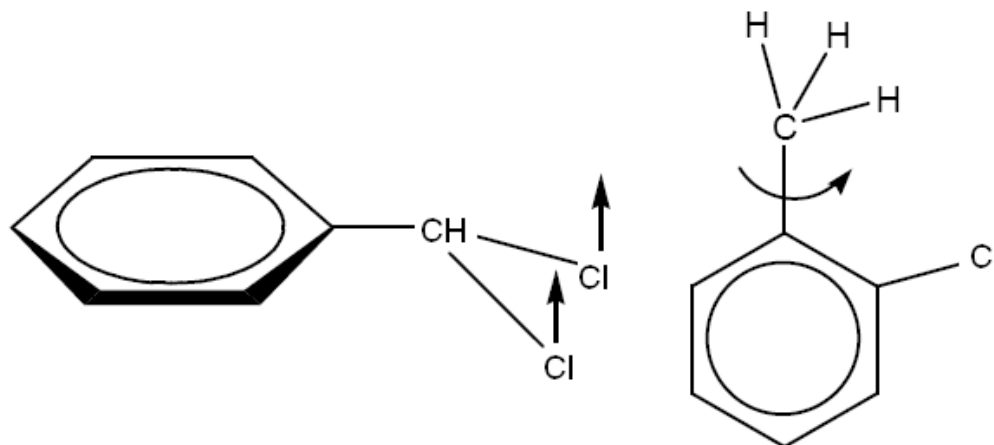
Conceptul vibrațiilor de grup este foarte important, mai ales în aplicarea spectroscopiei de vibrație în analiza chimică. Dacă de exemplu o anumită etapă a unei sinteze organice presupune introducerea grupării carboxil $-C-OH$,

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -C-OH \end{array}$$

observarea în spectrul de vibrație a benzii caracteristice acestui grup va fi o evidență a faptului că reacția a avut loc.

În afară de modurile de vibrație amintite mai există vibrație de inversie și vibrație de torsiune. Molecula de diclorotoluen este o moleculă neplanară. Atomii de clor sunt situați deasupra sau sub planul format din atomii de carbon (nucleul benzenic). Conformația planară nu corespunde valorii minime a energiei. Molecula de orto-clor-toluen este caracterizată printr-o mișcare de

vibrație de torsiune, în care gruparea metil se rotește în raport cu inelul benzenic.



Dacă tratăm mișcările de vibrație ale unei molecule poliatomice în aproximația oscilatorului armonic, atunci fiecare mod de vibrație poate fi tratat independent. Termenul de vibrație pentru modul de vibrație i va fi dat de:

$$G(v_i) = \frac{E_{v_i}}{hc} = \frac{1}{\lambda_{v_i}} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) = \tilde{\nu}_{v_i} \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

unde $\tilde{\nu}_{v_i} = \frac{1}{\lambda_{v_i}}$ se numește *număr de undă*. Dacă luăm în considerare efectele de anarmonicitate, vibrațiile nu mai sunt independente.

II.5.3. Rotația moleculelor

Energia unei molecule (făcând abstracție de mișcarea de translație) este compusă din energia electronică, datorată mișcării orbitale a electronilor, energia de vibrație și energia de rotație. Toate aceste tipuri de energii sunt cuantificate, deci pot avea doar anumite valori discrete. Energia corespunzătoare mișcării de rotație este mică în comparație cu energia de vibrație, care la rândul ei este mică în comparație cu energia electronică.

II.5.3.1. Aproximația rotatorului rigid

În cadrul acestei aproximații legătura chimică este privită ca o „bară” rigidă, iar molecula este tratată ca un rotator rigid. Energia rotatorului se obține rezolvând ecuația Schrödinger. Aici prezentăm doar rezultatul final

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

În relația de mai sus J reprezintă *numărul cuantic de rotație* și poate lua valorile $J=0,1, 2, \dots$. Mărimea I este *momentul de inerție* al moleculei în raport cu o axă care trece prin centrul de masă și se calculează pe baza relației:

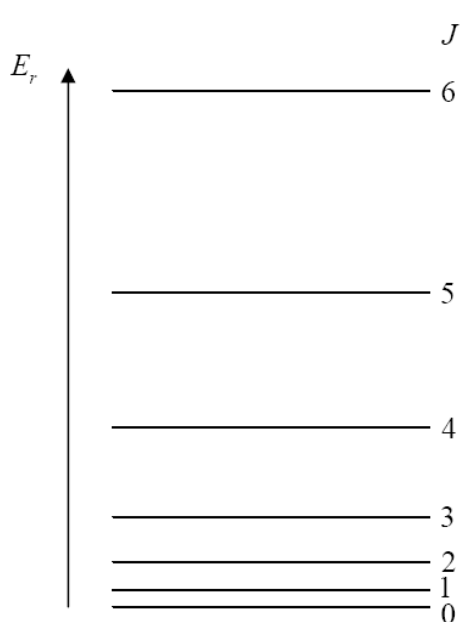
$$I = \sum_i M_i r_i^2$$

unde M_i reprezintă masele nucleelor, iar r_i distanțele nucleelor în raport cu centrul de masă.

Din punctul de vedere al tipului rotației, moleculele se clasifică în

- rotatorii sferici (CH_4 , SiH_4 , SF_6) au 3 momente de inerție egale;
- rotatorii simetrici (NH_3 , CH_3Cl , CH_3CN) au două momente de inerție egale;
- rotatorii liniari (CO_2 , HCl , OCS , $\text{HC}\equiv\text{CH}$) au un moment de inerție nul;
- rotatorii asimetrice (H_2O , $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$) au trei momente de inerție diferite.

Ținând cont de relația de mai sus observăm că nivelele energetice de rotație nu sunt echidistante, distanța dintre nivele crește odată cu creșterea numărului cuantic de rotație J (vezi Figura II.5.4).



Deoarece în spectroscopie se lucrează cu frecvențe sau numere de undă, este util să se introducă *termenul de rotație*:

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1) =$$

$$F(J) = BJ(J+1)$$

unde B reprezintă așa numita *constantă de rotație*:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

Figura II.5.4. Diagrama energiei de rotație.

În cazul unei molecule biatomice (Figura II.5.5) poziția centrului de masă este determinată de condiția: $M_1r_1 = M_2r_2$.

Dacă $r = r_1 + r_2$, înlocuind în relația $M_1r_1 = M_2r_2$, obținem

$$r_1 = \frac{M_2r}{M_1 + M_2} \text{ și}$$

$$r_2 = \frac{M_1r}{M_1 + M_2}$$

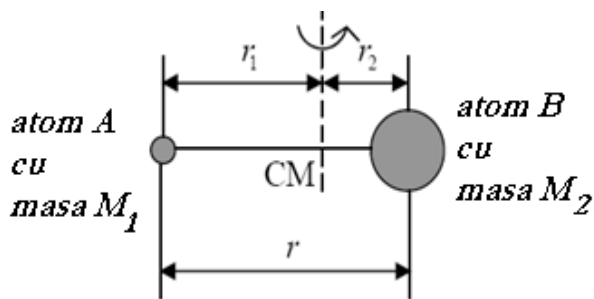


Figura II.5.5. Molecula biatomică

iar momentul de inerție (în urma calculelor) este:

$$I = \mu \cdot r^2$$

unde μ este masa redusă: $\mu = \frac{M_1M_2}{M_1 + M_2}$,

r reprezintă lungimea legăturii chimice.

Din punct de vedere al mișcării de rotație moleculele poliatomice liniare pot fi tratate în același mod ca și moleculele biatomice. De exemplu în cazul unei molecule poliatomice simetrice, cum ar fi 2-butena, $H_3C - CH = CH - CH_3$, centrul de masă coincide cu centrul moleculei.

II.5.3.2. Rotatorul sferic

În cazul unui rotator sferic toate cele trei momente principale de inerție sunt egale. Drept exemplu pentru această categorie putem să amintim molecula de metan CH_4 (din Figura II.5.6.).

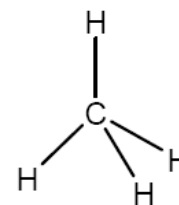


Figura II.5.6. Metanul.

În cazul acesta termenul de rotație este dat de

$$F(J) = BJ(J + 1)$$

ca și în cazul moleculelor biatomice sau a moleculelor poliatomice liniare.

II.5.4. Întrebări

1. Ce se înțelege prin termen de rotație? Discutați dependența termenului de rotație de momentul de inerție al moleculei.
2. Ce este distorsiunea centrifugală și care este influența ei asupra termenului de rotație?
3. Cum se modifică termenii de rotație în cazul moleculelor poliatomice care se încadrează în categoria de rotator simetric. Dați două exemple în acest sens.
4. Ce semnifică rotatorul sferic în cazul moleculelor?
5. Din ce este alcătuit spectrul electromagnetic?

II.6: Spectroscopia UV-VIS

II.6.1. Noțiuni generale

Una dintre primele metode instrumentale apărute și utilizate frecvent în practica laboratoarelor de analize chimice din zilele noastre este metoda bazată pe absorbția luminii din domeniul vizibil (domeniu notat în literatura internațională VIS). Se cunosc mai multe variante importante pentru această metodă: colorimetria, fotometria și spectrofotometria.

Spectrofotometria de absorbție moleculară UV-VIS se bazează pe absorbția radiațiilor electromagnetice în domeniul de lungimi de undă 200-1100 nm de către speciile absorbante aflate de obicei în soluții.

Colorimetria, una dintre tehnicile extrem de mult utilizate în practica analitică, reprezintă varianta în care intensitatea culorii probei se compară vizual sau instrumental, *în lumină albă*, cu un set de soluții etalon - preparate în condiții absolut identice cu proba. Aceasta este o metodă subiectivă și mai puțin selectivă, pentru că rezultatele depind mult de persoana care execută analiza. Se remarcă faptul că sensibilitatea maximă a ochiului omenesc atinge maximul pentru domeniul 550 - 560 nm (domeniul culorii verzi), lucru important când compararea probei cu etalonul se face vizual. În această tehnică se pot realiza măsurători, prin comparație vizuală, chiar în eprubetă la lumina zilei, rezultând analize chimice cu exactități mai mici de 1%. Cu cât există mai multe soluții etalon, pentru comparație, cu atât metoda este mai exactă.

Fotometria și spectrofotometria măsoară instrumental lumina transmisă de o soluție "colorată" lucrând cu o sursă de lumină monocromatică. Cu ambele variante se poate chiar trasa un *spectru de absorbție*, adică o curbă, obținută prin măsurarea semnalului în funcție de lungimea de undă a radiației incidente. În literatura de specialitate uneori se folosește pentru ambele metode și denumirea de „metodă colorimetrică” (sau chiar spectrocolorimetrică), ceea ce uneori poate crea confuzii. În domeniul UV, ochiul omenesc nepercepând lumina, se utilizează doar *spectrofotometria*.

Un spectrometru de absorbție, simplu, are următoarele părți componente (vezi și Figura II.6.1.):

- ✓ sursa de radiație (S),
- ✓ monocromatorul (M),
- ✓ cuveta cu probă (C),
- ✓ detectorul (D),
- ✓ amplificatorul (A),
- ✓ înregistratorul (I).

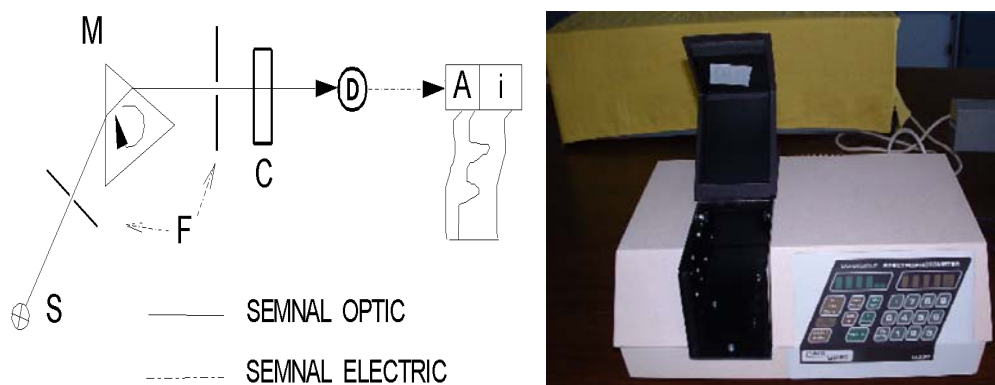


Figura II.6.1. Spectrometru UV-VIS.

II.6.2. Mecanismul spectrometrului UV-VIS

Se observă (Figura II.6.1) că radiația incidentă, monocromatică, realizată cu ajutorul *monocromatorului* M, trece prin *cuveta cu probă*, C, unde intensitatea scade față de situația în care în locul probei de analizat se pune o așa-numită *probă martor* (sau *probă oarbă*) – o probă de referință de concentrație zero. Apoi fasciculul cade pe *detectorul* D, unde semnalul optic este transformat în semnal electric. Semnalul rezultat, după o amplificare, poate fi în final măsurat și înregistrat. „Înregistrat” înseamnă astăzi introducerea acestuia în memoria unui calculator urmând de regulă prelucrarea automată a datelor. Materialele din care se confecționează diferitele părți componente ale spectrofotometrelor sunt prezentate în tabelul de mai jos:

Tabel II.6.1. *Materiale din care sunt confecționate componentele unui spectrofotometru de absorbție în vizibil și în ultraviolet*

Domeniul spectral	Sursă monocromator	Cuvă	Detector
UV	Lampă cu halogen sau deuteriu. Monocromator: prismă din cuarț sau NaCl.	Cuvă din cuarț	Celulă fotoelectrică sau fotomultiplicator
VIS	Bec cu filament din wolfram. Monocromator: prismă din sticlă sau cuarț.	Cuvă din cuarț sau sticlă	Celulă fotoelectrică sau fotomultiplicator

Se observă că doar sursele diferă. Prin înglobarea ambelor surse – lampa cu deuteriu și cea cu wolfram – în același instrument, funcționând consecutiv, s-a reușit realizarea spectrofotometrelor UV-VIS.

II.6.3. Legea Lambert-Beer

Legea de bază folosită în analizele sau determinările spectrofotometrice, care descrie fenomenul de absorbție, a fost găsită experimental și fundamentată teoretic de către Bouguer (1729), constituind o legătură între cantitatea de lumină absorbită și proprietățile soluției pe care o străbate.

Să considerăm o radiație incidentă monocromatică, I_0 , care cade pe o celulă conținând proba, cu lungimea l , iar C fiind concentrația substanței ce absoarbe lumina. Conform schiței din Figura II.6.2, intensitatea finală, I , este mai mică decât cea inițială, I_0 , în urma absorbției luminii, la trecerea prin celulă.

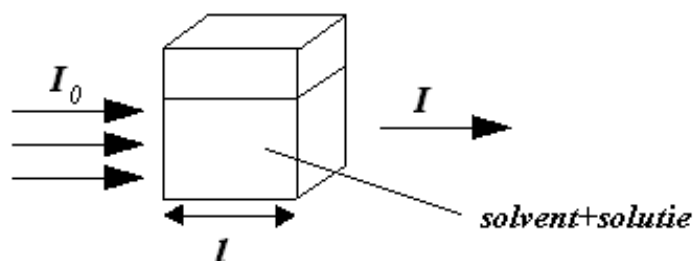


Figura II.6.2. Absorbția luminii în cazul legii Lambert-Beer.

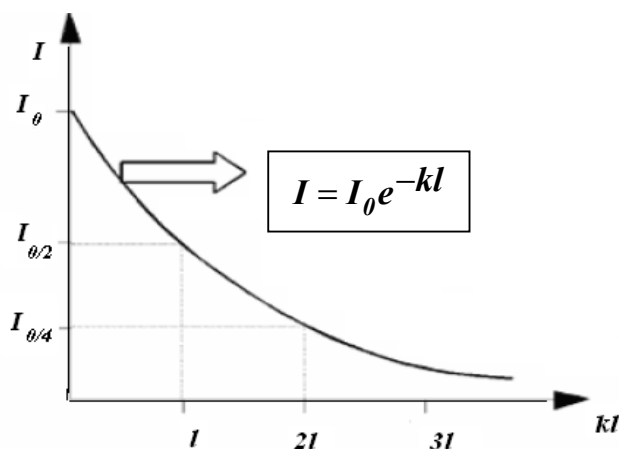


Figura II.6.3. Forma exponențială a legii Lambert-Beer.

Dacă lungimea l provoacă o reducere cu un anumit procent a intensității inițiale, I_0 , de exemplu cu 50%, un nou strat de lungime l , egală cu primul, va acționa, conform legii Lambert-Beer, în același mod, adică va diminua tot la jumătate noua radiație incidentă. Se observă pe diagrama din Figura II.6.3 că graficul punctelor corespunzătoare dimensiunilor celulei $1l$, $2l$, $3l$, ... se distribuie pe o curbă exponențială.

Intensitatea fasciculului luminos care străbate un mediu absorbant scade exponențial cu concentrația mediului respectiv precum și cu grosimea stratului străbătut.

Expresia matematică arată astfel:

$$I = I_0 e^{-kl}$$

unde k este o constantă. Legea Lambert - Beer mai poate fi rescrisă

$$\ln \frac{I_0}{I} = kl$$

Prin convenție, se numește *transmitanță* fracția transmisă, T a intensității, raportată la I_0 , prin cuva cu soluție, adică $T = I/I_0$. De asemenea să numim *absorbanța*, notată A , logaritmul natural, cu semn schimbat al transmitanței $A = -\ln(T)$. Introduscând absorbanța A , în ecuația precedentă, legea Lambert-Beer mai poate fi scrisă

$$A = k \cdot l$$

unde: A - absorbanța, k - coeficientul de absorbție, l - lungimea parcursă de lumină prin mediul colorat sau lungimea celulei. Coeficientul de absorbție, k , s-a găsit că este proporțional cu concentrația substanței care absoarbe lumina, c adică $k = \text{constantă} \cdot c$. În funcție de diversele moduri de exprimare ale concentrației, constanta k are valori diferite. În cazul exprimării concentrației în mol/L această constantă se numește *absorbtivitate molară* sau *coeficient de extincție molară*, simbolizată ε .

Forma cea mai utilizată dar și cea mai simplă a legii Lambert - Beer este:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

unde: A – absorbanța, I_0 - intensitatea luminii incidente, I - intensitatea luminii transmise, T – transmitanța, l - grosimea stratului absorbant, c - concentrația soluției absorbante [mol/L], ε = absorbtivitate molară sau coeficient de extincție molară. *Coeficientul molar de extincție* reprezintă absorbanța unei soluții de concentrație 1 mol/L dacă lungimea celulei cu probă este 1 cm (dacă $l = 1$ cm și $c = 1$ mol/L, atunci avem $\varepsilon = A$). Transmitanța e o mărime adimensională, cu valori cuprinse între 0 și 100 și se exprimă de obicei în procente T (%). Absorbanța variază de la 0 la ∞ . Această lege este valabilă în tot domeniul

spectral, deci și în vizibil și în UV, pentru orice lungime de undă, pentru orice mediu omogen.

II.6.4. Spectre de absorbție

Spectrele de absorbție reprezintă dependența semnalului de lungimea de undă, λ . Există mai multe variante de prezentare dar cea mai utilizată este reprezentarea absorbției în funcție de lungimea de undă: $A = f(\lambda)$. Celelalte variante, mai puțin utilizate - numite toate spectre de absorbție - sunt $T=f(\lambda)$, $\log A=f(\lambda)$, $\epsilon=f(\lambda)$ sau $\log \epsilon = f(\lambda)$. Ultimele două servesc în special pentru caracterizarea speciilor moleculare întrucât nu mai depind de condițiile experimentale în care se fac determinările acestor spectre.

II.6.4.1. Spectre electronice ale moleculelor în soluții

Energiile fotonilor din domeniul UV și VIS sunt suficiente pentru a excita electronii din orbitali moleculari. În Figura II.6.4 am prezentat diverse tipuri de excitări electronice care pot apărea în molecule organice.

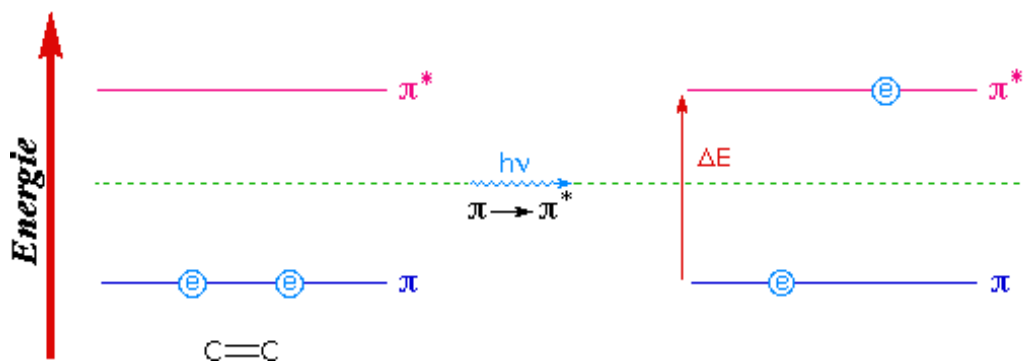


Figura II.6.4. Tranziția unui electron $\pi \rightarrow \pi^*$.

Tranziția electronică cea mai favorizată este tranziția din orbitalul molecular ocupat, având energia cea mai mare, în orbitalul molecular neocupat, având energia cea mai mică.

Fiecare substanță are un spectru de absorbție caracteristic, ca formă generală, ca domeniu spectral, ca număr de maxime (denumite picuri) precum și ca raporturi

între intensitățile diverselor picuri. Caracteristicile unui spectru sunt redată în Figura II.6.5.

Poziția picului este caracterizată de valoarea λ_{\max} corespunzătoare maximului. Se numește *maxim de absorbție atât vârful ca atare cât și lungimea de undă care corespunde maximului*. Pot exista unul sau mai multe maxime de absorbție. Numărul de maxime precum și forma generală a curbei, reprezintă *caracteristica calitativă* după care se pot identifica substanțele.

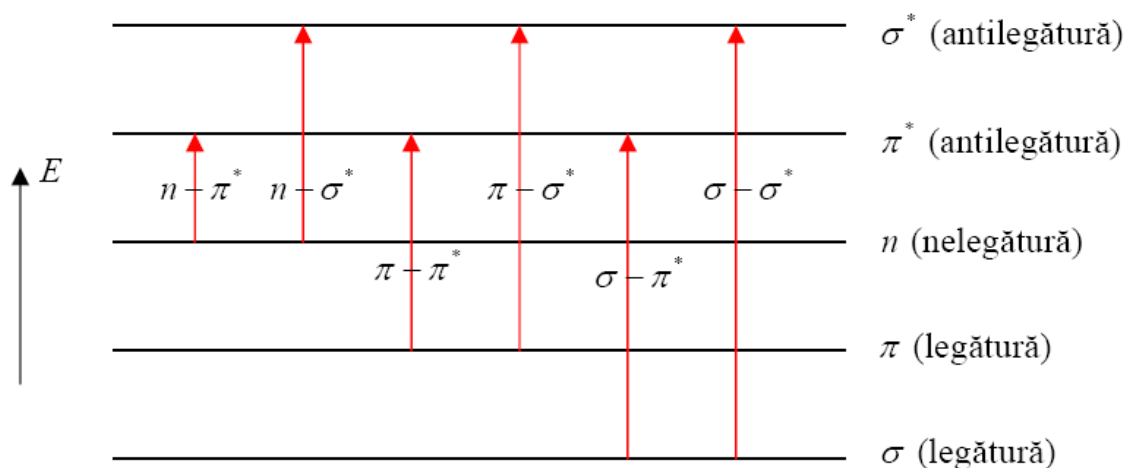
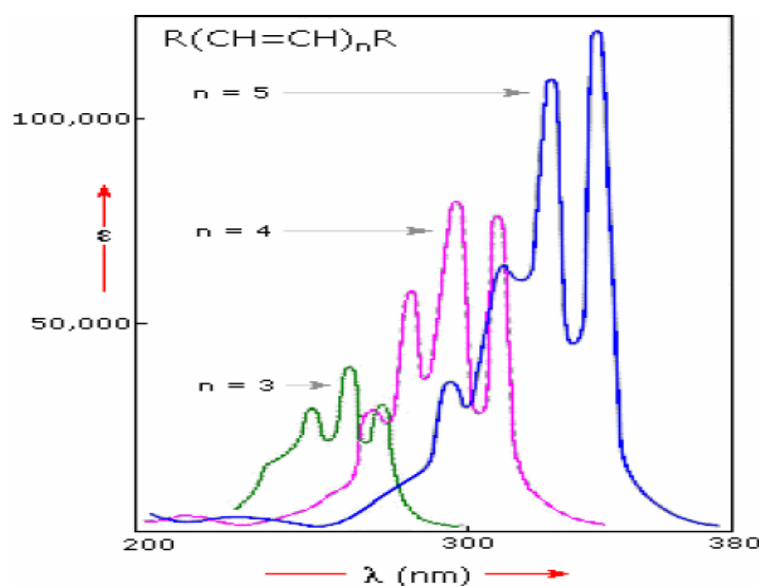
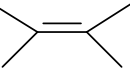
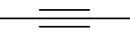

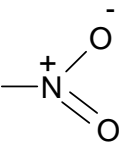
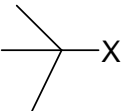


Figura II.6.5. Excitarea electronilor din orbitalii moleculari.



Cromofor	Exemplu	Excitare	λ_{\max} (nm)	ϵ	Solvent
	etenă	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15000	hexan
	1-pentină	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexan
	etanal	$n \rightarrow \pi^*$	290	15	hexan
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexan
	nitrometan	$n \rightarrow \pi^*$	275	17	etanol
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	15000	etanol
	bromoetan	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200	hexan
	iodometan	$n \rightarrow \sigma^*$	255	360	hexan
X= Br, I					

Apariția mai multor maxime în spectru indică nu numai diversele conformații pe care le poate lua molecula, ci și tranzițiile electronice între diverse nivele de vibrație ce corespund stărilor electronice în cauză.

Moleculele care absorb, în domeniul de lungimi de undă dintre 200 și 700 nm, sunt cele care conțin electroni conjugați de tip π^* și perechi de electroni de nelegătură. Astfel de grupări poartă numele de cromofori. O listă a principalilor cromofori și caracteristicile lor de absorbție este prezentată în tabelul de mai sus ($c=4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $l=1$ cm).

În cazul în care avem un sistem de electroni π^* conjugați, fiecare legătură dublă adițională deplasează maximum absorbției spre lungimi de undă mai mari cu aproximativ 30 nm. Valoarea coeficientului molar de absorbție se dublează aproximativ la adăugarea unei noi legături duble.

II.6.4.2. Exemplu de aplicare a legii Lambert-Beer în laborator

- ✓ La determinarea conținutului de nitrați și nitriți din apă, produse alimentare, plante sau sol, nitrații și nitriții fiind considerate elemente potențial toxice care pot afecta calitatea acestora.

- ✓ Pentru *analiza calitativă* – se obțin *informații calitative* despre speciile chimice prezente prin identificarea lungimilor de undă la care absoarbe mediul respectiv.
- ✓ Pentru *analiza cantitativă* – se obțin *informații cantitative* prin determinarea concentrațiilor din spectrul de absorbție.

Pentru a se înțelege modul de utilizare, în Figura II.6.6 se găsesc reprezentate spectrele de absorbție pentru mai multe concentrații (c_1, c_2, \dots, c_5) ale aceleiași soluții. Pentru lungimea de undă $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$, valorile absorbanței s-au notat A_1, A_2, \dots, A_5 . Acestea au fost reprezentate în coordonate A, c și în conformitate cu legea Lambert-Beer, toate se înscriu pe o dreaptă. Aceasta este *curba de etalonare* și servește la analiza cantitativă. Nu întotdeauna punctele se situează toate, în mod riguros, pe o dreaptă deoarece intervin erori experimentale și din același motiv, în practică, dreapta nu trece exact prin origine.

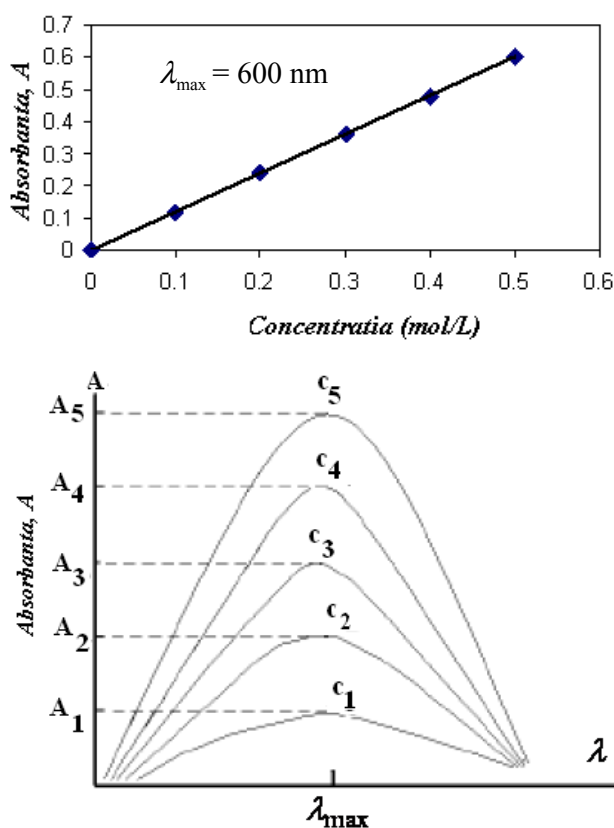


Figura II.6.6. Dreapta – exemplu de curbă de absorbție la diferite concentrații ale soluției apoase.

Cu cât eroarea la determinarea absorbanței este mai mică cu atât eroarea de determinare a concentrației va fi mai mică. Panta curbei este decisivă în mărimea erorii. Dacă aceasta este foarte mică, eroarea la determinarea concentrației va crește. De aceea, soluțiile foarte colorate duc automat la erori, datorită aplatizării curbei la concentrații ridicate și ca urmare conținuturile nu pot fi determinate exact, recurgându-se la diluări. Dacă diluția este prea mare apare o creștere a erorii tocmai datorită diluării, mai precis datorită limitelor determinărilor exacte ale volumelor, lucru ce trebuie avut în vedere. În concluzie, concentrațiile soluțiilor măsurate trebuie să fie relativ mici.

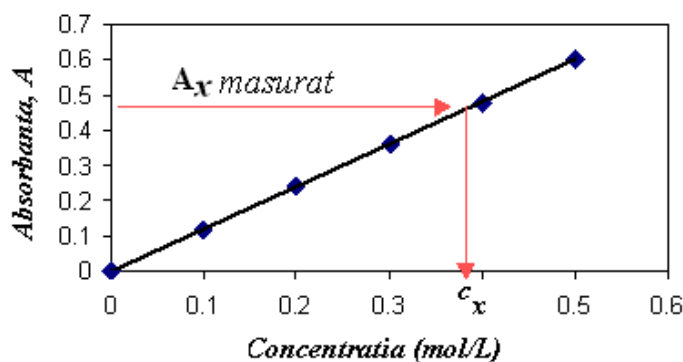


Figura II.6.7. Curba de calibrare- pe baza valorii A_x , măsurate, se calculează valoarea c_x

În afară de condițiile de mai sus trebuie respectate și următoarele reguli practice, foarte importante pentru aplicarea corectă a legii lui Lambert-Beer și totodată pentru obținerea de rezultate analitice corecte:

- soluțiile trebuie să fie limpezi (fără suspensii) și să nu fie fluorescente,
- în soluțiile supuse măsurătorilor nu trebuie să se petreacă transformări fotochimice sau reacții cu oxigenul din aer,
- substanța de analizat nu trebuie să dea asociații, cu compoziții variabile, cu solventul,
- punctele trebuie să se situeze cât mai riguros pe aceeași dreaptă și prelungirea dreptei să treacă cât mai aproape punctul de origine,
- absorbanta măsurată pentru proba necunoscută, A_x , trebuie, pe cât posibil, să se situeze pe porțiunea din mijloc a domeniului punctelor de etalonare (vezi Figura II.6.7).

II.6.5. Întrebări și probleme

1. Care este schema generală a unui dispozitiv experimental folosit pentru obținerea spectrelor de absorbție?
2. Ce înțelegem prin cromofori? Explicați de ce în cazul moleculelor organice fiecare legătură dublă adițională deplasează maximul absorbției spre lungimi de undă mai mari?
3. Ce înțelegem prin absorbantă? Discutați dependența absorbției de concentrația soluției studiate și de lungimea stratului de soluție parcurs de radiație.
4. Ce fel de surse de radiație se folosesc în domeniul vizibil și ultraviolet? Din ce fel de materiale se realizează cuvele în cazul spectroscopiei în vizibil și ultraviolet?
5. Ionii de Cu^{2+} formează în exces de NH_3 o combinație complexă intens colorată în albastru: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Intensitatea culorii soluției este proporțională cu valoarea concentrației de ioni Cu^{2+} din soluție, volumul fiind constant. Pe baza acestei metode numite metoda colorimetrică vizuală, elaborați o lucrare practică prin care se poate determina concentrația ionilor de Cu^{2+} dintr-o soluție dată. Se au în vedere următoarele:

- ❖ Prepararea seriei de soluții etalon și prepararea soluției de analizat;
- ❖ Determinarea concentrației soluției de analizat;
- ❖ Efectuarea determinării;
- ❖ Calcularea rezultatelor;
- ❖ Utilizarea legii Lambert-Beer pentru verificare, utilizând spectrometrul de absorbție molecular din laborator.

6. *Problemă practică:* Determinarea cantității de fier (III) din soluția de probă de analizat aflată într-un balon cotat de 100 mL. În acest scop ai la dispoziție: soluție de FeCl_3 0,0012 M, soluție KSCN 5%, pisetă cu apă distilată, 10 cilindri gradați de 50 mL cu dop rodat; pipete gradate de 10 mL, cilindru gradat de 5 mL, hârtie de filtru.
7. Analiza cantitativă a unei specii chimice care absoarbe în domeniul VIS a condus la următoarele perechi concentrație-absorbantă, C/A

C [mol/l]	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035
A	0,12	0,17	0,23	0,28	0,33	0,39

Se cere

- a. reprezentarea grafică $A=f(\text{conc})$ și stabilirea ecuația drepte de corelare;
 - b. calculează concentrația unei probe necunoscute care absoarbe la absorbanța 0,27.
- 8.** Să se calculeze coeficientul molar de absorbanță al unei specii chimice, care are $A=0,45$ pentru o probă preparată prin diluarea a 1,5 mL soluție 0,001 M într-un balon cotat de 50 mL. Lungimea cuvei în care s-au făcut determinările este de 1 cm.
- 9.** Explicați tranzițiile electronice ce au loc în cazul: etanului, clorurii de etil, etenei, acroleinei, acetilenei, clorurii de vinil, benzenului, fenolului acidului benzoic, butadienei, p-nitrofenolului.
- 10.** Explicați de ce compușii care au maxime de absorbție numai sub 400 nm (de ex. nitroanilina cu maxim de aproximativ 360 nm) sunt totuși colorați pentru ochi.
- 11.** Indicați care compus din perechile de mai jos va deplasa un maxim de absorbție spre lungimi de undă mai mari ale spectrului UV-VIS și explicați
- a. para-nitrofenol sau meta-nitrofenol;
 - b. acid antranilic (acid p-aminobenzensulfonic) sau clorhidratul său;
 - c. 3-penten-2-onă sau 4-penten-2-onă;
 - d. acid acetic sau acid tricloracetic.

II.7: Spectroscopia IR

II.7.1. Noțiuni generale

O tranziție de vibrație nu poate fi realizată niciodată singură, ci este totdeauna însoțită de tranziții de rotație, manifestându-se fiecare printr-o linie spectrală. Din cauza numărului lor mare și a apropierii lor în spectru ele se contopesc sub forma benzilor caracteristice ale spectrelor în infraroșu, aceste spectre fiind *spectre de vibrație – rotație*.

Domeniul infraroșu (IR) al spectrului undelor electromagnetice conține radiații cu lungimi de undă cuprinse între 0,8 și 1000 μm . La ora actuală se cunosc și se aplică un grup de metode de analiză chimică care valorifică semnalele obținute prin absorbția radiațiilor din acest domeniu. Domeniul amintit, poate fi divizat la rândul său în trei subdomenii

- ✓ IR – apropiat (între 0,8 și 2,5 μm),
- ✓ IR – mediu (între 2,5 – 25 μm)
- ✓ IR – îndepărtat (peste 25 μm).

Domeniul mediu se mai numește și *IR fundamental*. Acesta este cel mai bogat în informații și cel mai accesibil experimental. În vorbirea obișnuită este domeniul IR care servește în mod curent atât pentru analiza chimică cât și pentru recunoașterea calitativă a combinațiilor anorganice, organice sau naturale dar și în determinări de structură chimică.

Domeniul IR apropiat, destul de sărac în benzi de absorbție specifice anumitor legături, are o importanță mare tocmai în aplicații cantitative ale lichidelor. Domeniul IR îndepărtat este încă în studiu.

Pentru determinarea spectrelor în infraroșu se folosesc drept surse luminoase, vergelele de oxizi greu fuzibili (Zr, Th, Ce) sau de carbură de siliciu, încălzite, prin trecerea unui curent electric, la cca. 1500⁰C. Ferestrele celulelor de absorbție trebuie confecționate din materiale transparente pentru radiațiile din regiunea spectrală respectivă; în cazul infraroșului, se utilizează clorură de sodiu sau alte săruri.

Spectrele în infraroșu se determină la soluții ale substanțelor în solvenți transparenti pentru radiațiile respective sau la gaze aflate la presiune normală. Se utilizează amestecuri de substanțe cu KBr, presate sub formă de pastile (KBr este transparentă pentru infraroșu).

Monocromatorul are scopul de a separa radiațiile emise de sursa luminoasă în fascicule de raze monocromatice, pe care le dirijează apoi succesiv, printr-o

fantă, asupra celulei de absorbție.



Figura II.7.1. Ansamblul aparat IR – computer.

Detectorul are rolul de a transforma radiația transmisă, neabsorbită în altă formă de energie. În spectroscopia în infraroșu servesc drept detectoare termoelemente. Curentul produs de detector este înregistrat, obținându-se curbe de absorbție.

II.7.2. Principii și metode IR

Ca și în alte domenii ale spectrometriei, în IR se determină transmitanța dată de raportul intensităților transmise, I , respectiv incidente, I_0 , adică

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Se mai poate exprima transmitanța procentuală: $T\% = 100 \cdot T$ sau absorbanța, A , definită

$$A = -\ln(T)$$

Spectrul IR al unei substanțe este adesea o reprezentare grafică, în coordonate $(T, \tilde{\nu})$ unde cu $\tilde{\nu}$ s-a notat numărul de undă dat de ecuația $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Pe acest grafic se disting mai multe maxime mai înguste – linii – sau mai largi – benzi. Pe

axa ordonatelor, în loc de T poate apărea T% sau A – absorbanta - dar în mod obișnuit se utilizează numărul de undă în cm^{-1} (sau Kaysers) din necesitatea de a nu se apela la numere atât de mari ca frecvențele - exprimate în Hz - sau lungimile de undă - exprimate în nm (exemplu în Figura II.7.2).

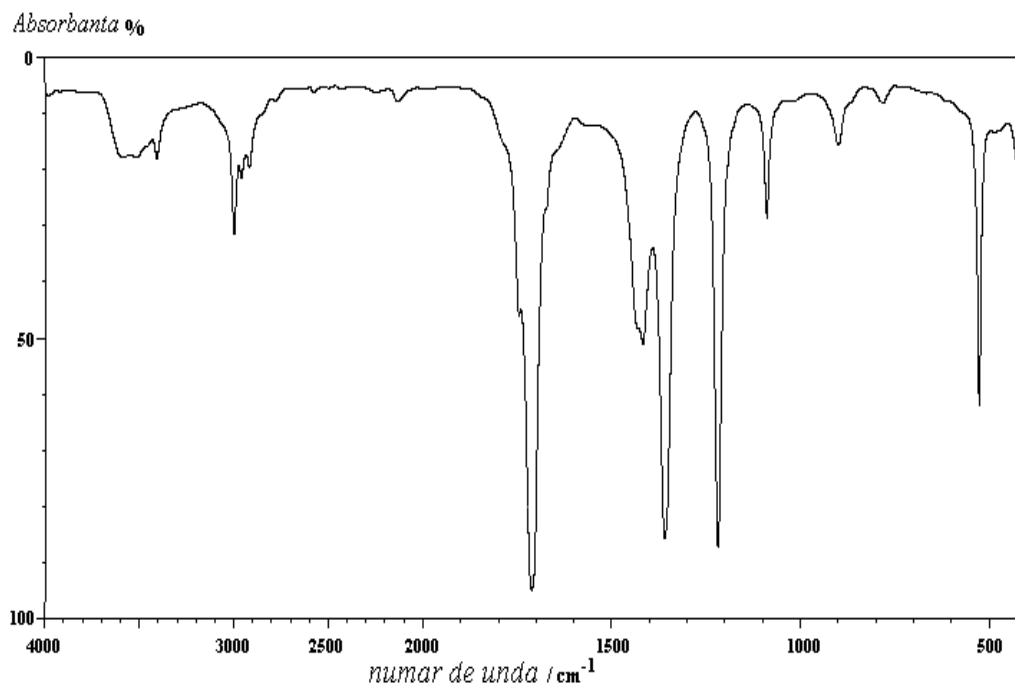


Figura II.7.2. Spectru IR pentru un compus organic.

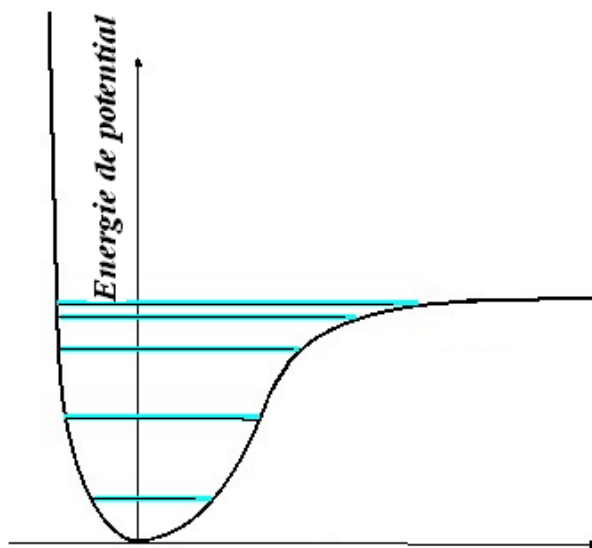


Figura II.7.3. Curba de energie potențială a moleculei de H_2 .

Amintim că într-o moleculă, în mod natural, atomii componenți execută mișcări de vibrație de-a lungul legăturii în timp ce molecula se rotește. O intensificare a mișcării de vibrație duce la o alungire și simultan, la o slăbire a legăturii dar și la o intensificare a mișcării de rotație. În acest fel se explică de ce, în absența oricărui dipol permanent, nu apare nici un cuplaj cu unda electromagnetică și nu are loc nici o diminuare a intensității radiației IR incidente. Sau, altfel spus, *gazele monoatomice (gazele rare) și substanțele cu molecule simetrice (ca de exemplu O_2 , N_2 , Cl_2), având legături nepolare, sunt perfect transparente la radiațiile din domeniu IR.*

În molecule biatomice, ca HCl, HBr, etc., este posibilă o vibrație de un singur fel, aceea prin care atomii se apropie și se îndepărtează unul de altul, oscilând în jurul unei poziții de echilibru. O asemenea oscilație este prezentată printr-o curbă de energie potențială în funcție de distanța interatomică (Figura II.7.3).

În moleculele poliatomice posibilitățile de apariție ale spectrelor IR sunt mai mari deoarece aici vibrațiile asimetrice pot duce, chiar în moleculele nepolare, la apariția unor dipoli electrici, iar posibilitățile de apariție ale unor vibrații de deformare (de modificare a unghiurilor dintre legături în afara celor de alungire) se măresc.

Modelul fizic acceptat, pentru a se putea reproduce teoretic vibrațiile legăturii covalente dintr-o moleculă, se numește *modelul oscilatorului armonic*. Acesta constă dintr-un ansamblu de două mase, care se pot deplasa, fără frecare în același plan – mase simbolizând atomii - fiind legate între ele printr-un arc elastic.

În conformitate cu legea lui Hooke (*Legea lui Hooke, se referă la oscilația unui resort elastic și se exprimă: $F=k \cdot x$ unde k este o constantă „de forță” iar x distanța sau elongația deplasării*), tăria arcului este caracterizată de o constantă de forță, k (exprimată în $N \cdot m^{-1}$) simbolizând energia (în Newtoni) necesară pentru a mări distanța dintre cei doi atomi cu 1 m față de poziția de echilibru.

Orice deplasare a atomilor față de distanța de energie minimă, mărește energia potențială a moleculei și determină apariția unei forțe elastice de revenire (F) care tinde să readucă atomii în poziția de echilibru sau poziția de energie minimă, întocmai ca într-un pendul mecanic. După legea oscilatorului armonic, F este proporțională cu deplasarea x (cm) a atomilor, de la poziția de echilibru

$$F = kx$$

Această ecuație corespunde unui oscilator armonic, reprezentat printr-o curbă simetrică și anume o parabolă (Figura II.7.4). Într-un astfel de sistem nivelurile de energie sunt situate la distanțe egale.

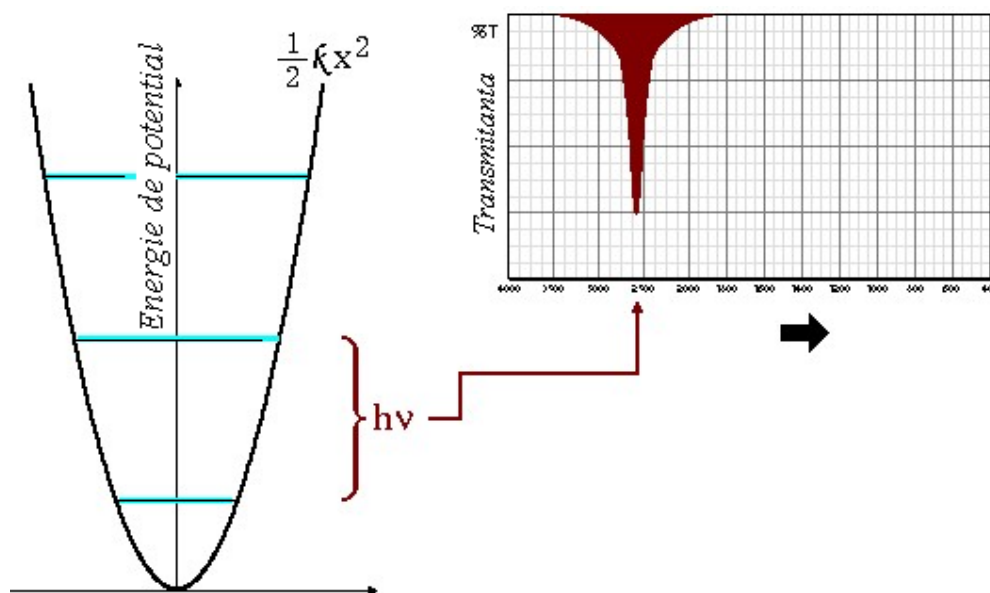


Figura II.7.4. Curba oscilatorului armonic.

Fiecare moleculă biatomică are o constantă de forță specifică. Frecvența de vibrație fundamentală, ν , a unui asemenea oscilator armonic, rezultă din expresia următoare

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

unde: k - constanta de forță; μ este masa redusă a celor doi atomi de mase M_1 și M_2 . Se observă că ν este cu atât mai mică cu cât masa atomilor este mai mare și cu atât mai mare cu cât constanta de forță a legăturii chimice este mai mare.

Constanta de forță k reprezintă forța de revenire raportată la unitatea de lungime a deplasării. Energia totală de vibrație a moleculelor va fi

$$E = \frac{1}{2} kx_{\max}^2$$

Spre deosebire de vibrațiile sistemelor macroscopice, vibrațiile atomilor în molecule sunt cuantificate. Energia de vibrație a unui oscilator molecular armonic nu poate adopta decât anumite valori proprii, ce satisfac relația

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

unde: h este constanta lui Planck, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$; n sunt numerele cuantice de vibrație (vezi deducerea prezentată în capitolul I.13 din partea I –

“note de curs”). Vibrația fundamentală corespunde tranziției de la nivelul de energie $n=0$ la nivelul $n=1$. Tranzițiile de vibrație ale moleculelor uzuale corespund unor energii variind între cca. 1 și 10 kcal/mol.

II.7.3. Aparatura IR și pregătirea probelor

Primele instrumente comerciale pentru domeniul IR au apărut încă din anii 1940. Diversitatea extraordinară de aparate utilizate astăzi, în cele mai diferite domenii, se poate grupa în trei categorii:

- ✓ *Fotometre nedispersive* bazate pe filtre simple formate uneori chiar din gazele de analizat. Acestea pot fi monocanal sau comparative.
- ✓ *Spectrometre bazate pe dispersia luminii* (folosind prisme sau monocromatoare bazate pe difracție și interferență) și care pot fi prevăzute cu două canale sau monocanal (cu sau fără chopper).
- ✓ *Spectrometre bazate pe transformata Fourier*, care permit intrarea în celulă a întregului domeniu spectral și care sesizează interferometric liniile caracteristice de absorbție. Aceste instrumente (datorită unei rezoluții mai bune și a rapidității, datorate cuplării cu calculatorul) sunt cele preferate în zilele noastre.

Sursele de radiație IR sunt becul cu filament de W (pentru IR apropiat), tuburile Nernst, lămpile Globar și filamentele Nicrom (ultimile trei pentru IR fundamental) și lămpile cu mercur la presiune ridicată pentru IR îndepărtat.

Tuburile Nernst constau din rezistențe formate din tubușoare cu diametru de 2 mm și 30 cm lungime confecționate din amestecuri de oxizi ai pământurilor rare (în special Y și Er) plus ZrO. Domeniul spectral în care lucrează este 0,4 – 20 μm .

Lămpile Globar (denumire comercială – GLOBAR care s-a încetățenit) sunt rezistențe care constau din niște baghete de 4 mm diametru având 50 cm lungime, confecționate din SiC. Sunt mai fragile decât tuburile Nernst.

Spiralele din sârmă Nicrom sunt sursele cele mai puțin pretențioase. Stabile în timp, rezistente în aer acestea dau o temperatură mai scăzută și, în consecință, au o putere de emisie mai slabă. Stratul de oxizi format pe suprafață asigură emisia radiației. Servesc drept surse în aparatele mai puțin pretențioase.

Monocromatoarele pentru IR sunt construite pe aceleași principii cu cele din domeniul UV-VIS și pot fi cu prismă sau rețea. Un dezavantaj al acestora este acela că nu pot fi confecționate din același material pentru tot domeniul IR.

Există materiale preferate doar pe anumite subdomenii ale IR-ului ca de exemplu: LiF (0,115 – 7 μm), CaF (0,125 – 10 μm) BaF (0,2 – 13,5 μm), NaCl (0,2 – 17 μm), KBr (0,2 – 26 μm) sau CsI (1 – 40 μm). De aceea se preferă selectarea cu prisme a unei porțiuni și cu un monocromator se subîmparte domeniul pe subdomenii foarte înguste.

Analiza prin spectrometrie de absorbție în IR se poate aplica pentru gaze, lichide sau solide.

- Gazele se introduc în niște celule speciale unde proba se introduce cu precauțiile necesare (clătire, evacuarea gazului precedent, vidare) sau prin diluare în aer. Lungimea acestor celule de gaz este mărită prin reflexii repetate (cu oglinzi) ajungându-se la 5 – 20 m în spații de 0,5 m.
- Lichidele pot fi studiate ca atare sau sub formă de soluții. Dacă sunt prea volatile, lichidele se pot analiza punând o picătură între două discuri, perfect șlefuite, confecționate din cristale de NaCl, care ulterior se presează una de alta și se prind într-o ramă înainte de introducerea în spectrometru. Soluțiile cu concentrații între 0,05 – 10 % se introduc în celule de grosimi 0,1–1 mm care se introduc ca atare în spectrofotometrul IR. Evident solvenții trebuie să fie anhidrii, puri și transparenți în IR pentru domeniul de interes. Solvenții preferați pentru diluții sunt CCl_4 , CHCl_3 și CS_2 .
- Solidele se analizează fie în soluții fie ca emulsii în ulei de parafină. Acesta absoarbe doar în trei benzi cunoscute. Se mai pot utiliza emulsii în KBr cristalin la o diluție de 1% (1 mg substanță la 99 mg KBr). Pastila transparentă obținută după măcinare și presare se fixează într-o ramă potrivită și se introduce în aparat în fața fascicolului IR.

Observație: Dacă se pune problema analizei prin spectrofotometrie IR a unui amestec de mai mulți componenți, cunoscându-se dinainte spectrul de absorbție individual al acestora, se poate realiza această determinare utilizând legea Lambert- Beer. În conformitate cu legea amintită, dacă componentele nu interacționează unele cu altele, se poate admite aditivitatea absorbanțelor adică: absorbanta unei substanțe aflate în amestec cu alta este aceeași cu cea care ar avea-o substanța dacă ar fi singură în celulă.

II.7.4. Interpretarea spectrelor IR

Interpretarea riguroasă a spectrelor este posibilă la structuri simple, considerând molecula ca o împreunare de mai mulți oscilatori compuși fiecare din doi atomi legați covalent între ei.

Moleculele biatomice compuse din doi atomi identici, ca H_2 , O_2 , N_2 , etc., nu prezintă frecvențe în spectrul de infraroșu, deoarece vibrațiile atomilor în aceste molecule nu produc o variație a momentului electric (care în cazul acestor molecule este zero). Molecula CCl_4 are forma unui tetraedru în care atomii de Cl ocupă colțurile, iar atomul de C, centrul. Deși fiecare dintre legăturile C – Cl sunt polare, molecula CCl_4 nu are moment electric, cele patru momente ale legăturilor compensându-se din cauza simetriei. Totuși molecula CCl_4 absoarbe în infraroșu pentru că în cursul anumitor vibrații suma variațiilor momentelor de legătură pe întreaga moleculă este diferită de zero.

Spectroscopia în infraroșu servește curent pentru identificarea substanțelor și verificarea purității lor. Fiecare substanță posedă un spectru caracteristic deosebit de al oricărei alte substanțe, cu ajutorul căreia poate fi ușor recunoscută. Prin măsurarea intensității unei benzi din spectrul unei substanțe se poate determina concentrația ei în amestecuri cu alte substanțe.

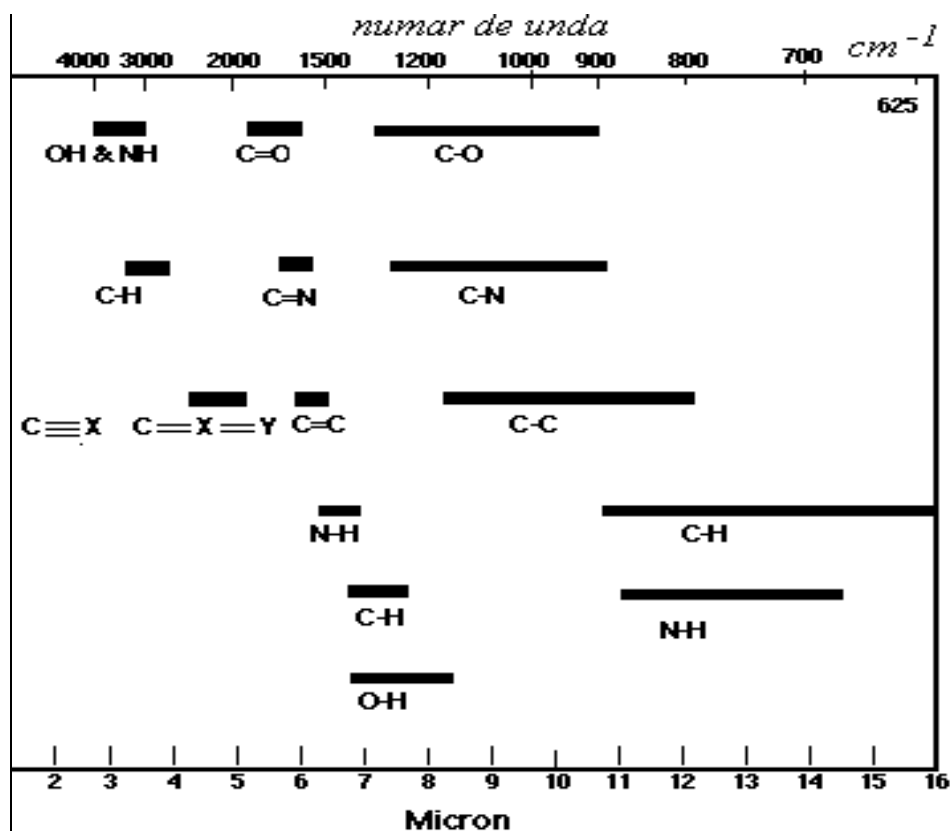


Figura II.7.5. Frecvențele IR caracteristice pentru principalele grupări funcționale.

Prin compararea spectrelor unui număr mare de substanțe s-a stabilit că fiecare tip de legătură se manifestă prin una sau mai multe benzi, ce nu sunt decât puțin influențate de ceilalți atomi sau celelalte legături din moleculă. Spectrele în infraroșu pot deci servi pentru a recunoaște prezența anumitor atomi și a naturii legăturilor dintre ei într-o moleculă.

Pe baza corelației dintre structură și spectrul de absorbție se pot obține din spectrele IR o serie de informații importante privind structura compușilor chimici. Grupările funcționale (OH, NH, C=C, C=O, NO₂, OR, etc) prezintă absorbție specifică. Frecvențele IR caracteristice pentru principalele grupări sunt redate în Figura II.7.5., iar frecvențele pentru fiecare tip de vibrație sunt redate în anexa 6.

În domeniul 1400 – 700 cm⁻¹, spectrele în infraroșu sunt foarte complicate pentru majoritatea moleculelor organice și atribuirea benzilor de absorbție elementelor structurale individuale este foarte dificilă, cu toate că pentru identificarea moleculelor acest domeniu este cel mai important. Experiența arată că dacă pentru două materiale (de exemplu, produsul sintetic și analogul său natural) spectrele IR se suprapun total în acest domeniu, atunci se poate considera identică structura acestor compuși. Din aceste cauze, acest domeniu se mai numește *finger-print* (amprenta digitală).

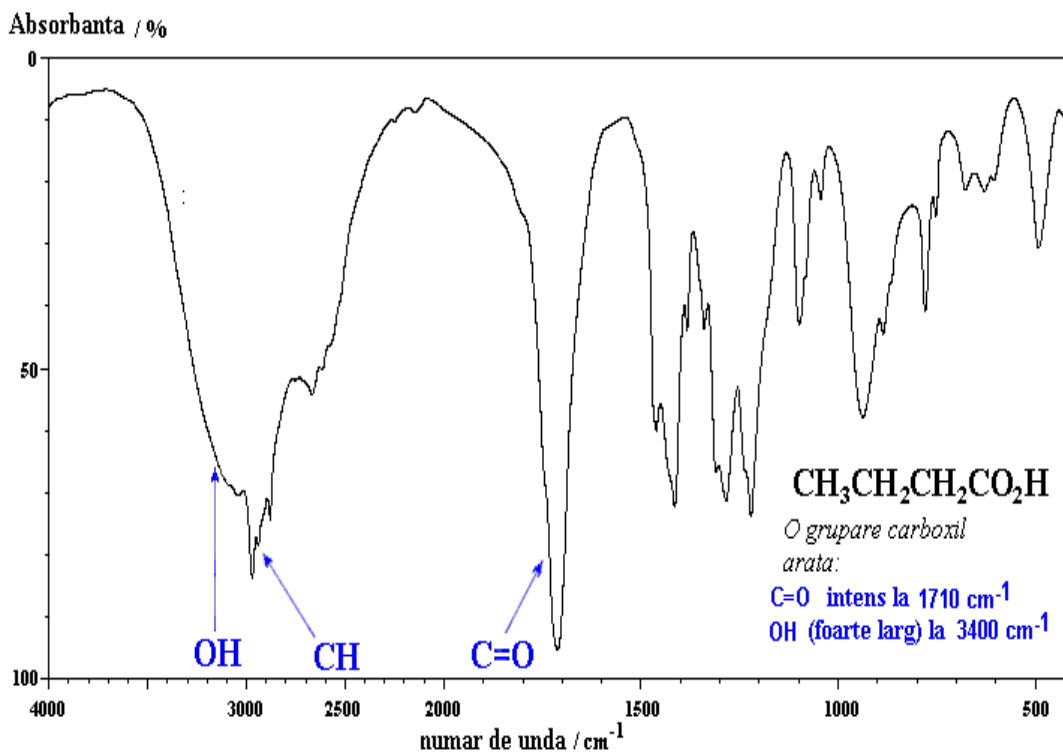


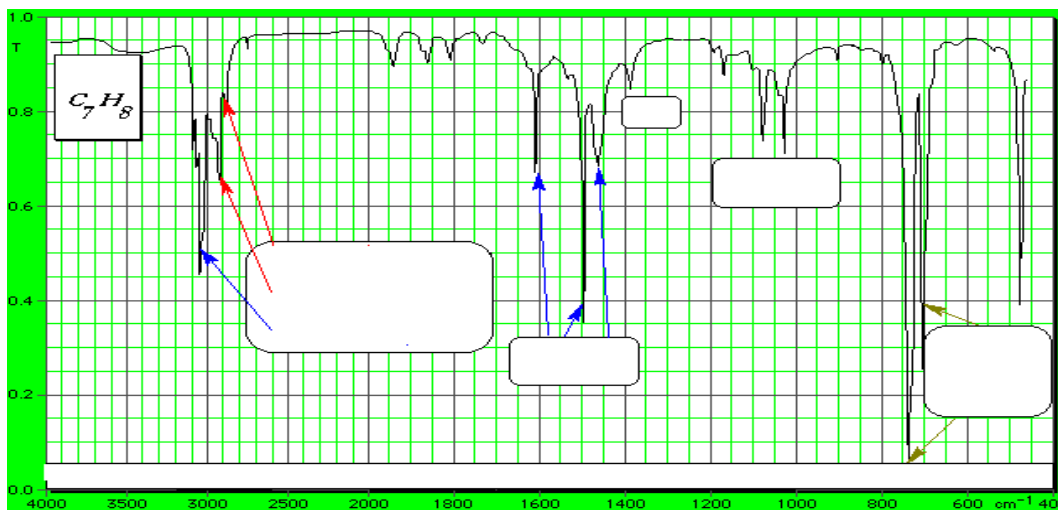
Figura II.7.6. Spectrul IR al acidului butanoic.

În evaluarea spectrului IR al unei substanțe necunoscute se caută mai întâi scheletul hidrocarbonat, iar după atribuirea scheletului hidrocarbonat se urmăresc frecvențele caracteristice grupelor funcționale. Este de mare utilitate cunoașterea calitativă a compoziției, ca din aceasta să se excludă de la început anumite grupe.

De exemplu, grupele O-H și N-H se identifică destul de ușor după benzile lor intense între 3700 și 3100 cm^{-1} , sistemele cu grupare carbonil se identifică prin absorbție intensă între 1900 și 1600 cm^{-1} , iar sistemele cu legături triple prin benzile între 2300 și 2100 cm^{-1} (domeniu unde sunt puține benzi). În figura II.7.6 este redat spectrul IR pentru acidul butanoic.

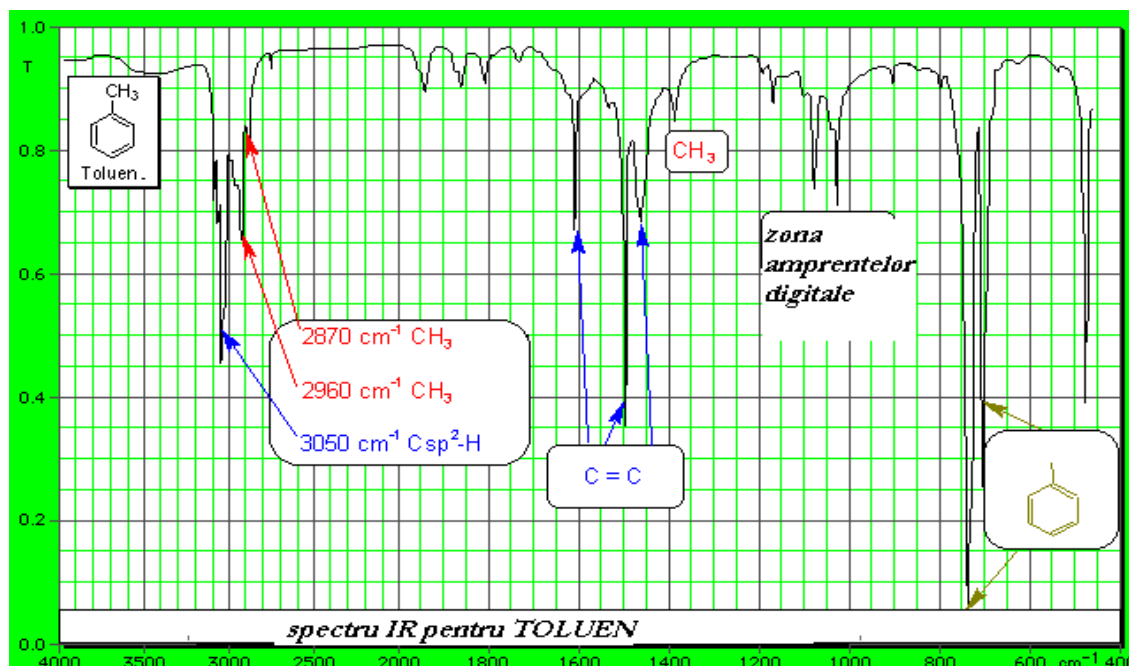
II.7.5. Probleme rezolvate

1. Pentru compusul cu formula moleculară C_7H_8 este redat spectrul IR. Despre ce compus este vorba? Argumentați pe baza frecvențelor IR.

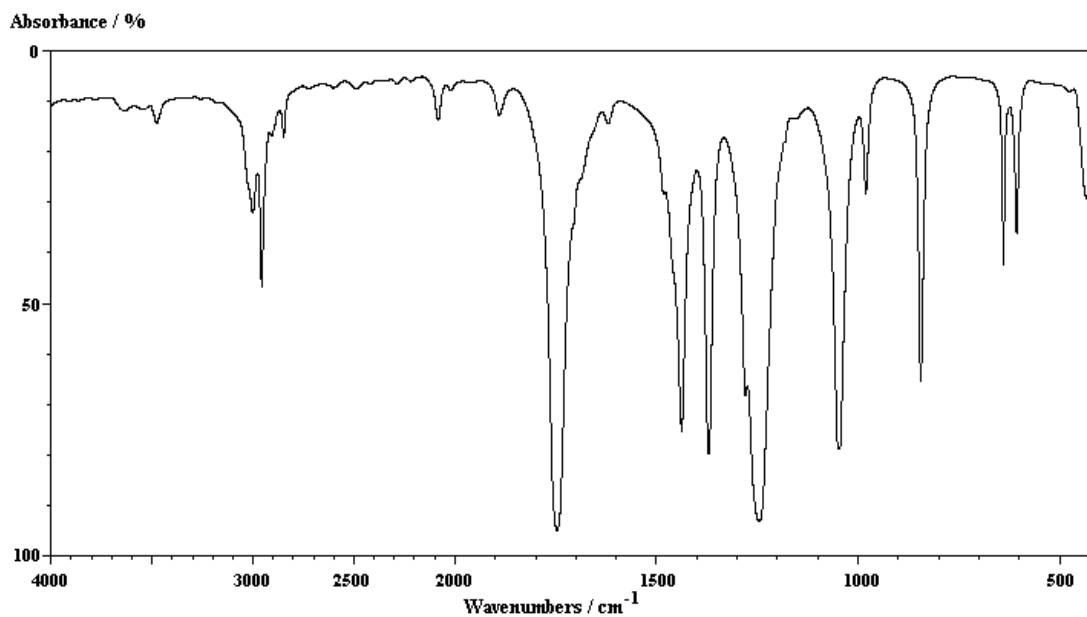


Rezolvare:

Pe baza spectrului IR identificăm frecvențele în cm^{-1} caracteristice nucleului benzenic, grupări metil ($2960, 2870\text{ cm}^{-1}$), C hibridizat sp^2 legat de atomul de H (3050 cm^{-1}), zona amprentelor digitale, astfel

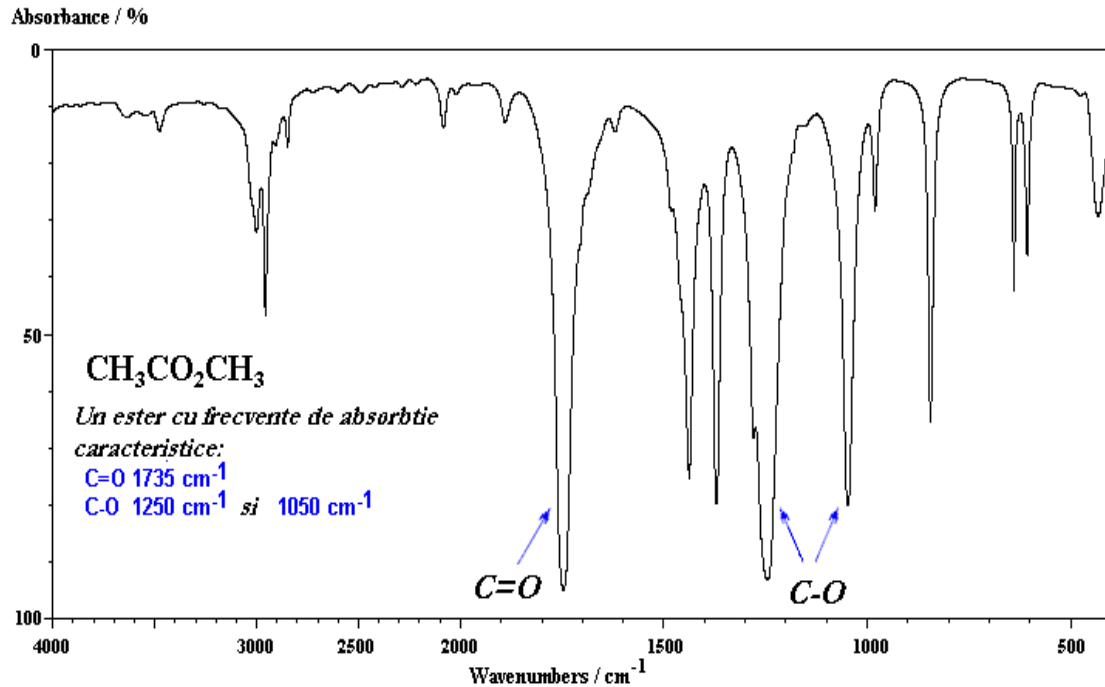


2. Pentru compusul cu formula moleculară $C_3H_6O_2$ este redat spectrul IR. Pe baza acestuia identificați structura compusului.



Rezolvare:

Pe baza spectrului IR identificăm frecvențele în cm^{-1} caracteristice structurii unuia dintre izomerii cu formula moleculară $C_3H_6O_2$, astfel



II.7.6. Întrebări și probleme propuse

1. Care sunt regulile de selecție în cazul tranzițiilor între nivele de rotație? Ce altă condiție mai trebuie îndeplinită pentru a observa spectre de rotație? Determinați numărul de undă corespunzător unei tranziții între nivele de rotație.
2. Cum variază intensitatea liniilor spectrale în funcție de numărul cuantic J în cazul tranzițiilor de rotație? Care este explicația acestui tip de variație?
3. Pentru molecula de HCl calculați energia de rotație între $J=0$ și $J=1$, precum și momentul de inerție dacă $\bar{\nu} = 20,7\text{ cm}^{-1}$. Calculați și distanța dintre cei doi atomi.
4. Constanta de forță pentru legătura C-H este $4,09 \cdot 10^5\text{ dyn/cm}$. Care este numărul de undă pentru nivelul fundamental de vibrație?
5. Pentru molecula de HI lungimea legăturii este $1,6\text{ \AA}$. Care va fi variația de energie dintre două nivele consecutive de rotație în spectrul IR al HI ($J=1$ și $J=0$).
6. Pentru molecula de CO are loc o tranziție de rotație de la $J=0$ la $J=1$ având loc o absorbție la $0,261\text{ cm}$, iar dacă are loc tranziția de la nivelul

$J=1$ la nivelul de rotație $J=2$ această tranziție este asociată cu o lungime de absorbție de 0,502 cm. Calculați lungimea legăturii chimice dintre cei doi atomi.

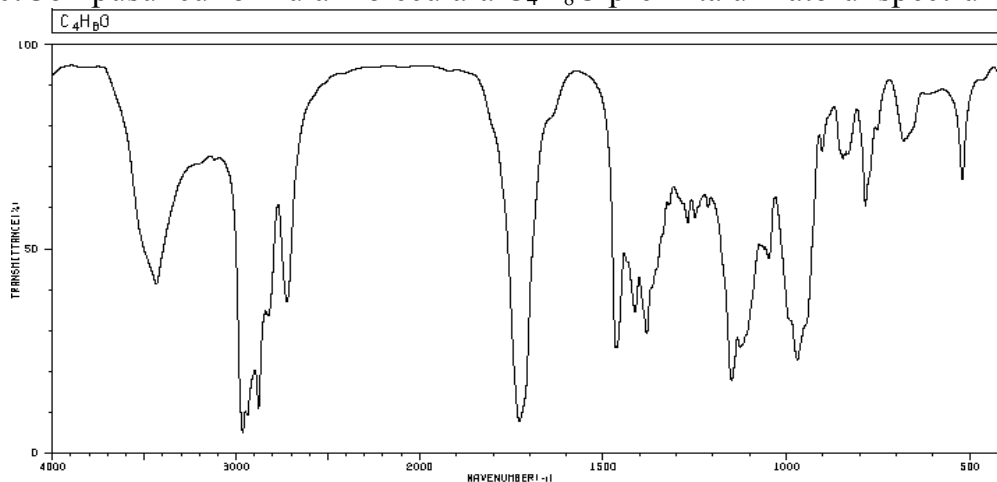
7. Pentru CO lungimea legăturii este 113 pm în ambii compuși $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ și $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$.
- determinați momentul de inerție pentru ambele molecule;
 - determinați diferența de energie între $J=1$ și $J=2$ pentru $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ și $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$.

8. Care este absorbția caracteristică ce permite identificarea unui compus din perechile de substanțe date mai jos? Indicați tipul vibrației și poziția acesteia în cm^{-1} .

- $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$ și $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$;
- $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ și $\text{H}_2\text{C} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$;
- $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{O}$ și $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$;
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ și $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$;
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ și $\text{CH}_3 - \text{COOH}$;
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{O}$ și $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_3$;
- $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ și $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{C}_2\text{H}_5$.

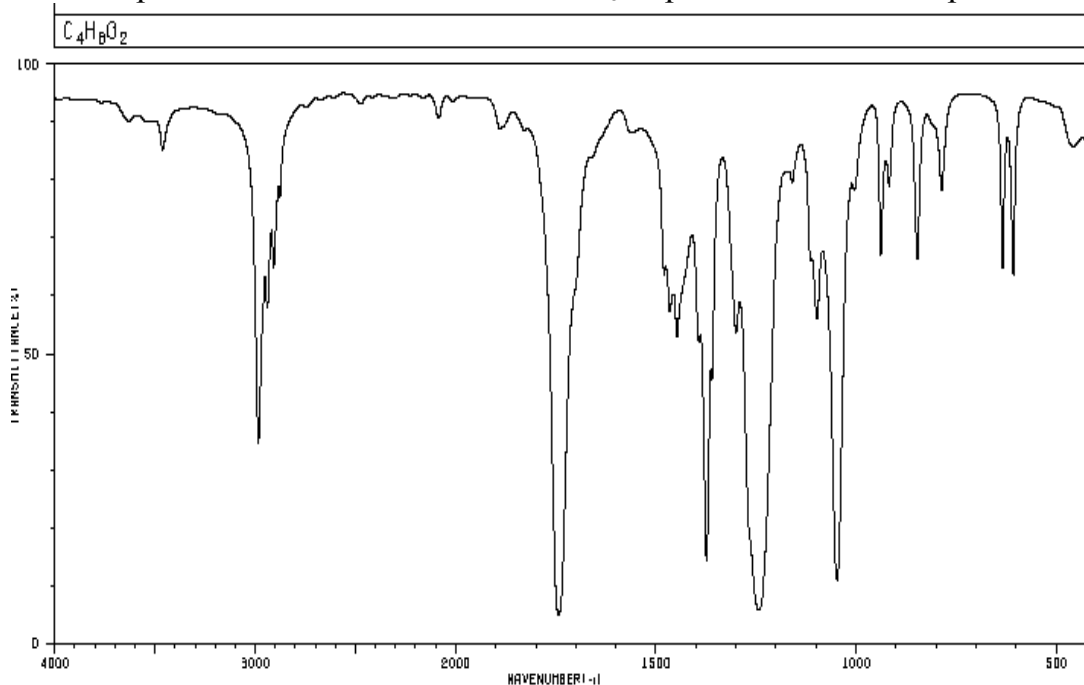
9. Un compus cu formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ are absorbții intense, în spectrul IR, la 1600 și 1675 cm^{-1} . Compusul prezintă 9 izomeri (fără cei sterici), identificați despre care izomer este vorba.

10. Compusul cu formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ prezintă următorul spectru IR.



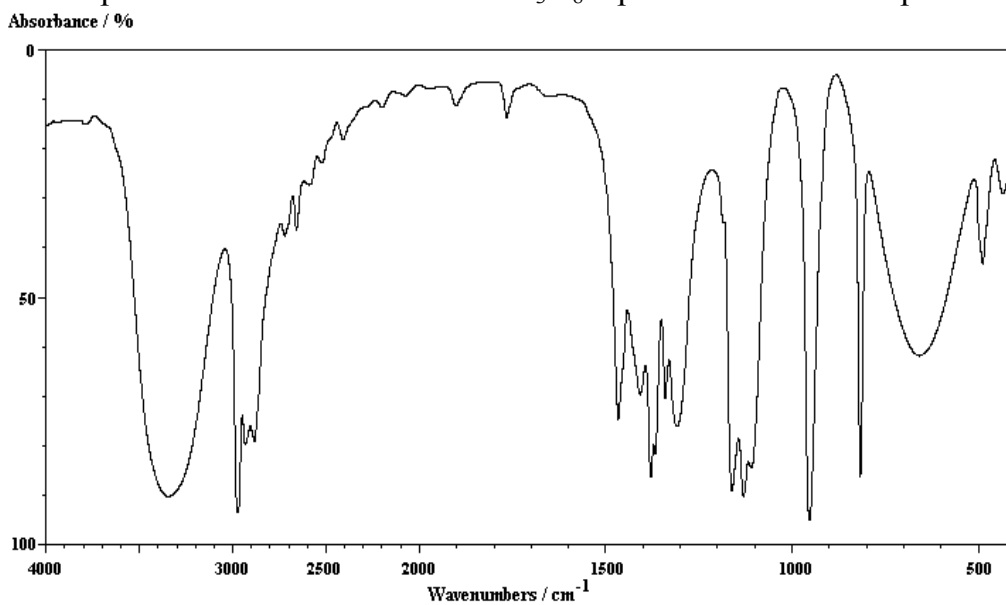
Pe baza acestui spectru identificați structura compusului cu formula moleculară dată.

11. Compusul cu formula moleculară $C_4H_8O_2$ prezintă următorul spectru IR.



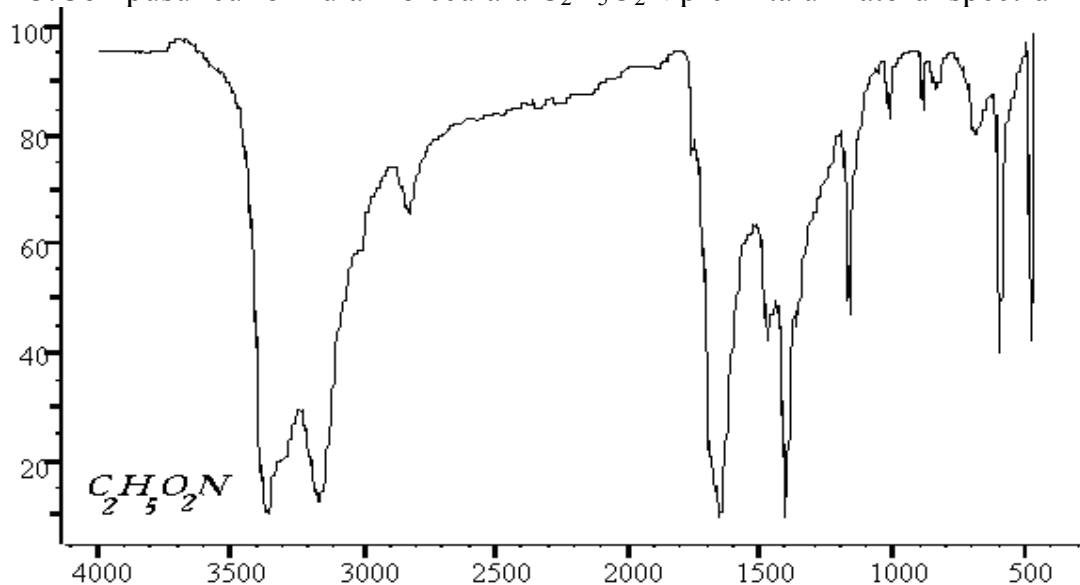
Pe baza acestui spectru identificați structura compusului cu formula moleculară dată.

12. Compusul cu formula moleculară C_3H_8O prezintă următorul spectru IR.



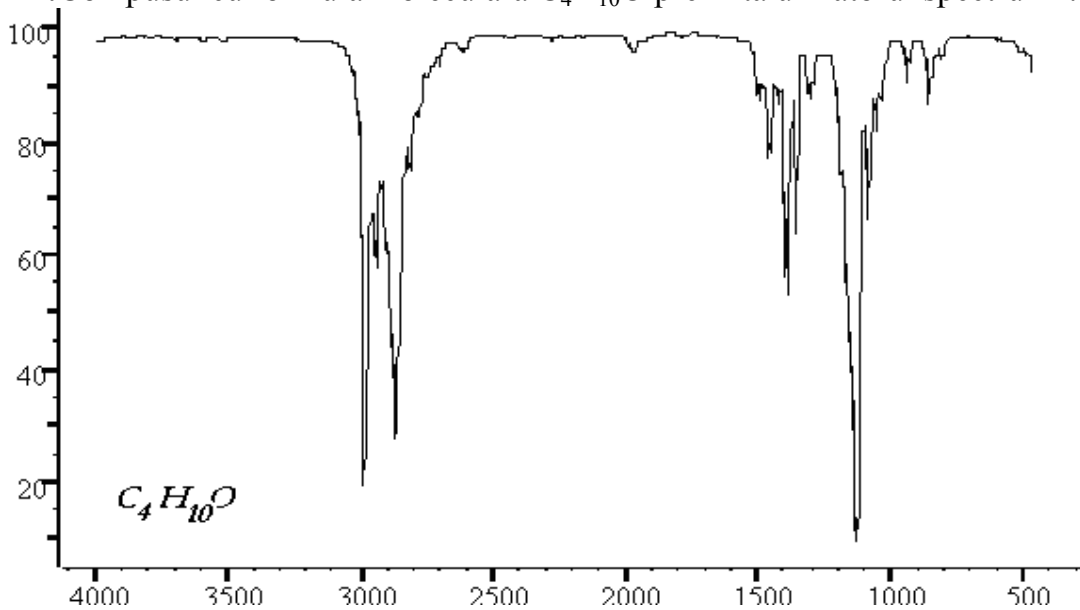
Pe baza acestui spectru identificați structura compusului cu formula moleculară dată.

13. Compusul cu formula moleculară $C_2H_5O_2N$ prezintă următorul spectru IR.



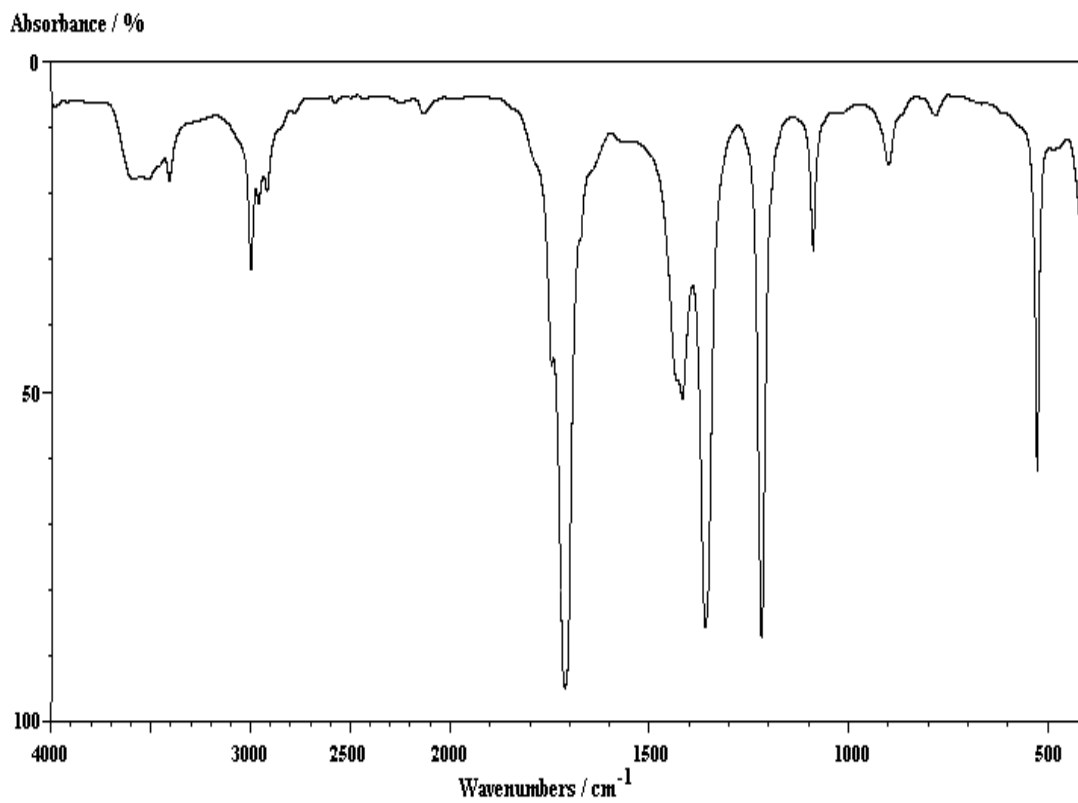
Pe baza acestui spectru identificați structura compusului cu formula moleculară dată.

14. Compusul cu formula moleculară $C_4H_{10}O$ prezintă următorul spectru IR.



Pe baza acestui spectru identificați structura compusului cu formula moleculară dată.

15. Compusul cu formula moleculară C_3H_6O prezintă următorul spectru IR.



Pe baza acestui spectru identificați structura compusului cu formula moleculară dată.

II.8: Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)

II.8.1. Noțiuni generale

Rezonanța este fenomenul de oscilație cu aceeași frecvență a doi oscilatori care transferă energie. În acest caz oscilatorii se numesc cuplați.

Fenomenul rezonanței magnetice nucleare se bazează pe proprietatea nucleelor de a prezenta moment magnetic. Nu toate nucleele însă posedă moment magnetic (doar acele nuclee care au moment magnetic se pretează la o rezonanță magnetică).

Practic se poate obține rezonanța magnetică nucleară prin aplicarea unui câmp electromagnetic de frecvență variabilă și observarea frecvenței la care nucleele magnetice intră în rezonanță cu câmpul indus. Nucleele magnetice posedă un moment unghiular de spin m_ω care are o valoare cuantificată după formula

$$m_\omega = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

unde I este numărul cuantic de spin (numit simplu spin) și poate fi $I = 0, \frac{1}{2}, 1$.

Valoarea numărului cuantic de spin I dă numărul de orientări (stări) ale momentului magnetic al nucleului față de o axă oarecare n_I

$$n_I = 2I + 1$$

Fiecare orientare a momentului magnetic se numește componentă a momentului unghiular. Valorile orientărilor momentului magnetic al nucleului sunt notate cu m_I (numite stări de spin sau stări) și sunt date de relația: $m_I = I, I-1, \dots, -I$ iar valorile componentelor momentului unghiular sunt

$$\omega_I = m_I \frac{h}{2\pi}$$

Dintre elementele chimice, elemente cu număr cuantic de spin $I = \frac{1}{2}$ sunt ^1H , ^{13}C , ^9F , ^{15}P . ^{14}N are $I = 1$, iar ^{12}C și ^{16}O au numărul cuantic de spin $I = 0$. Starea cu $m_I = \frac{1}{2}$ se notează cu \uparrow în timp ce starea cu $m_I = -\frac{1}{2}$ se notează cu \downarrow .

Componenta momentului magnetic pe axa Oz , notată μ_z este proporțională cu componenta momentului unghiular de spin nuclear pe această axă

$$\mu_z = \gamma \cdot m_I \cdot \frac{h}{2\pi}$$

unde γ este un coeficient de proporționalitate numit raport giromagnetic al nucleului. Acesta depinde strict de tipul nucleului considerat și valorile sale pentru câteva nuclee sunt redată în Tabelul II.8.1.

Tabelul II.8.1. Valorile raportului giromagnetic γ și factorului nuclear g_I pentru câteva nuclee.

nucleu	^1n	^1H	^2H	^{13}C	^{14}N
γ	-3,826	5,586	0,857	1,405	0,404
g_I	$-1,83 \cdot 10^8$	$2,68 \cdot 10^8$	$4,10 \cdot 10^7$	$6,73 \cdot 10^7$	$1,94 \cdot 10^7$

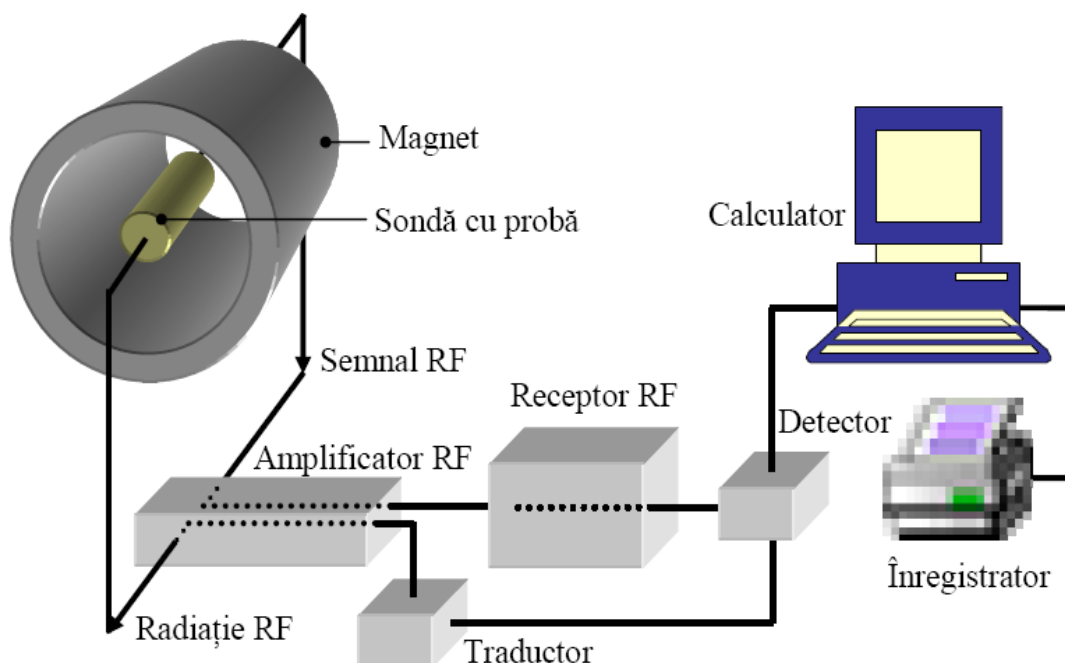


Figura II.8.1. Schema unui spectrometru RMN.

Momentul magnetic se exprimă adesea prin factorul nuclear g_I (Tabelul II.8.1), corelat cu raportul giromagnetic γ și magnetonul nuclear μ_N prin relația

$$g_I = \frac{\gamma}{\mu_N} \frac{h}{2\pi} \text{ unde } \mu_N = 5.051 \cdot 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$

obținem

$$\mu_z = g_I \cdot m_I \cdot \mu_N$$

Valorile pozitive din Tabelul II.8.1 indică un moment magnetic paralel cu spinul iar valorile negative indică că momentul magnetic și spinul sunt antiparaleli.

RMN este o tehnică de radiofrecvențe. Un spectrometru RMN constă dintr-un magnet care poate produce un câmp intens și uniform și una sau mai multe surse de radiație electromagnetică de radiofrecvență. Proba se rotește în interiorul magnetului cu aproximativ 15 Hz, pentru ca toate moleculele să fie supuse la același câmp mediu (Figura II.8.1).

II.8.2. Deplasarea chimică

Electronii atomilor prezintă un spin electronic. Acesta interacționează la rândul lui cu câmpul B aplicat pentru a da momentul unghiular electronic, notat δB . Acest câmp suplimentar, manifestat local pe fiecare nucleu se exprimă prin

$$\delta B = -\sigma \cdot B$$

unde σ se numește constantă de ecranare pentru nucleul studiat. De obicei σ este pozitiv, dar poate fi și negativ. Ceea ce se manifestă asupra nucleului este diferența dintre câmpul aplicat și câmpul magnetic suplimentar

$$B_{\text{loc}} = B + \delta \cdot B = (1-\sigma) \cdot B$$

Se definește *deplasarea chimică* ca diferența dintre frecvența de rezonanță a nucleului studiat și un standard de referință. Standardul de referință pentru protoni ^1H este rezonanța protonilor din tetrametilsilan, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, notat TMS. Motivul acestei alegeri este că TMS se dizolvă fără reacție în multe lichide.

Pentru alte nuclee se folosesc alte standarde de referință. Pentru ^{13}C se folosește ca standard frecvența de rezonanță a ^{13}C din TMS, iar pentru ^{31}P frecvența de rezonanță a ^{31}P din H_3PO_4 85% soluție apoasă.

Diferența între frecvența de rezonanță a standardului și frecvența de rezonanță a unui anumit nucleu crește cu intensitatea B a câmpului magnetic aplicat.

Deplasările chimice sunt redată pe o scară relativă adimensională, numită scara δ , definită astfel

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^6$$

unde ν_0 este frecvența de rezonanță a standardului.

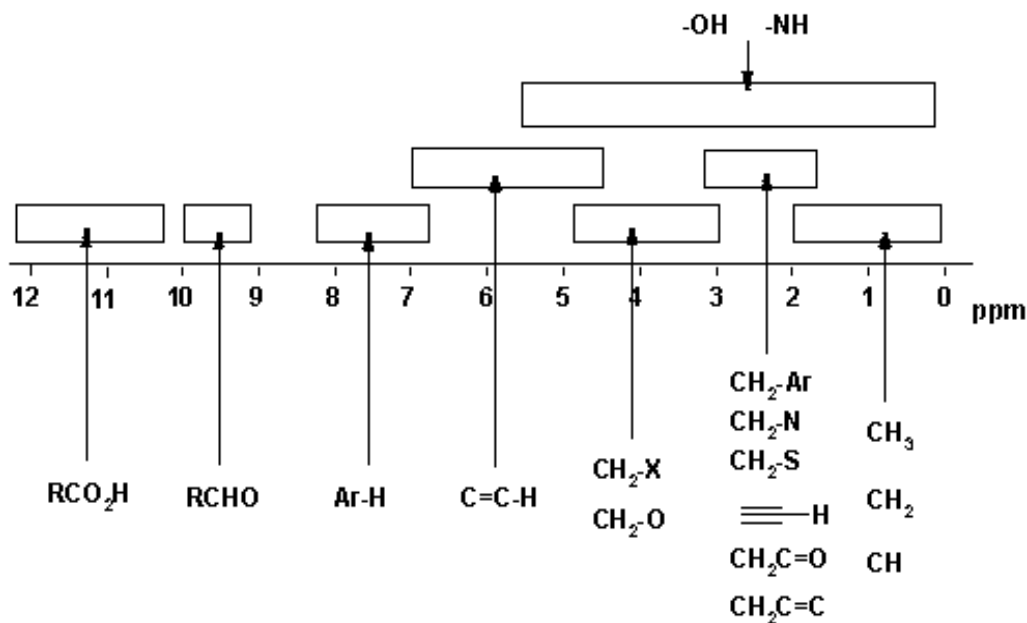


Figura II.8.2. Deplasări chimice ale protonilor în diferite grupări funcționale.

Din perspectivă experimentală este important de știut la ce deplasare relativă față de referință va rezona un nucleu cu o deplasare chimică δ cunoscută. Cum frecvența de rezonanță nu depinde numai de imediata vecinătate a atomului, domeniul tuturor valorilor posibile de deplasare chimică ale unui nucleu dintr-o grupare formează un interval de deplasări chimice posibile. În Figura II.8.2 sunt redate aceste intervale de deplasare chimică posibilă ale nucleului de hidrogen pentru câteva grupări. Un exemplu de spectru este redat în Figura II.8.3.a, pentru etanol. Existența deplasării chimice justifică apariția semnalelor în spectru. Atomii de hidrogen, având *diferite ecranări* electronice pentru diferite poziții în moleculă, furnizează semnale diferite. Nici protonii aceleiași grupări nu sunt scutiți de discriminare, după cum se vede din spectru. În acest caz fiecare atom dă cel puțin o linie în spectru, unii atomi producând chiar două linii. Integrarea numerică a spectrului permite determinarea cantitativă a grupărilor în moleculă. Din acest punct până la identificarea structurii moleculare nu mai este decât o problemă de reconstrucție grupare cu grupare a ansamblului molecular. Un alt exemplu de spectru ^1H -RMN este cel pentru acetatul de etil (un ester) care are datele spectrale din Figura II.8.3.b.

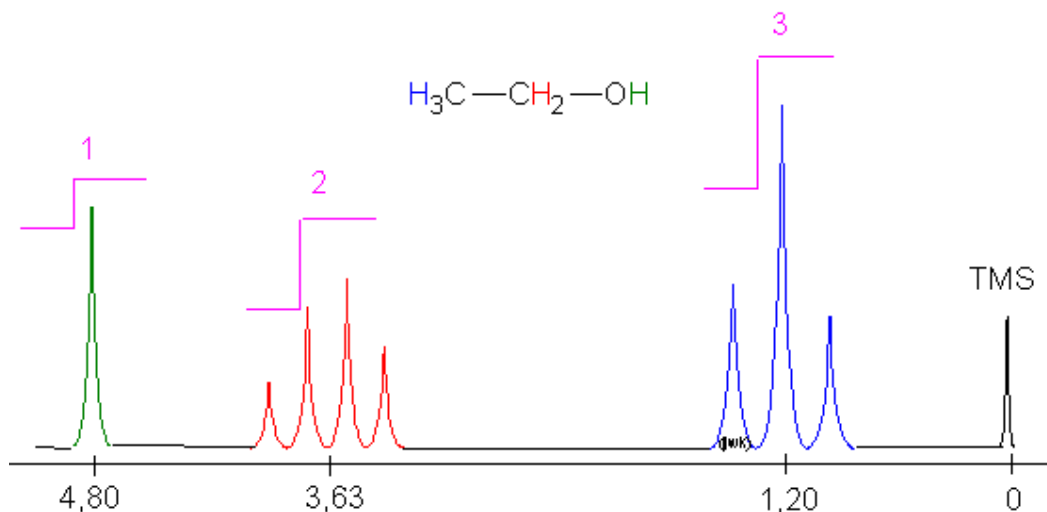


Figura II.8.3. a. Spectrul ^1H -RMN pentru etanol.

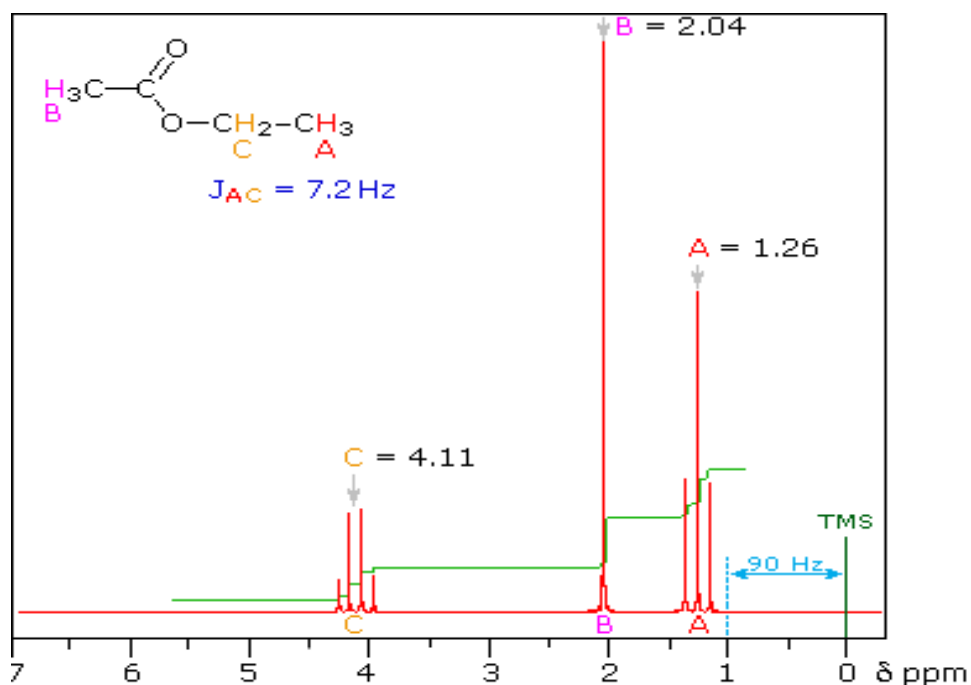


Figura II.8.3. b. Spectrul ^1H -RMN pentru acetatul de etil.

Deși constanta de ecranare σ este responsabilă pentru deplasarea chimică, este dificil de calculat aceasta. Formal, constanta de ecranare se poate considera ca suma a 3 contribuții

$$\sigma = \sigma_{\text{loc}} + \sigma_{\text{mol}} + \sigma_{\text{sol}}$$

unde σ_{loc} este contribuția electronilor atomului studiat, σ_{mol} este contribuția grupelor de atomi ce formează restul moleculei iar σ_{sol} este contribuția moleculelor de solvent.

II.8.3. Structura fină

Scindarea rezonanțelor în linii individuale (Figura II.8.4) se numește structura fină.

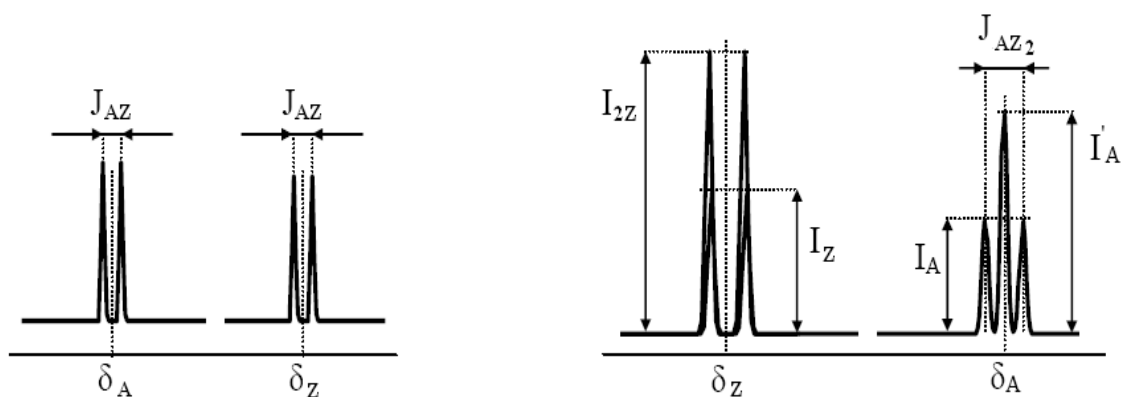


Figura II.8.4. Cuplajul spin-spin asupra unui spectru AZ și intensitatea diferită a cuplajelor spin-spin în spectrele AZ și AZ₂.

Fiecare nucleu magnetic contribuie la câmpul local al altor nuclee și modifică astfel frecvența lor de rezonanță. Intensitatea interacțiunii produsă de un nucleu asupra altui nucleu este proporțională cu produsul celor doi spini și este exprimată prin constanta de cuplaj scalar J și se măsoară în hertzi. Constanta de cuplaj este independentă de intensitatea câmpului aplicat și este o acțiune reciprocă a celor două nuclee, adică dacă nucleul A scindează linia de rezonanță a nucleului B cu constanta de cuplaj J_{AB} atunci și nucleul B scindează linia de rezonanță a nucleului A cu aceeași valoare absolută J_{AB} .

Pentru a exprima constante de cuplaj între nuclee, cu deplasări chimice semnificativ diferite, se folosesc litere depărtate în alfabet (de exemplu A și Z) iar pentru constante de cuplaj între nuclee cu deplasări chimice apropiate se folosesc litere apropiate în alfabet (de exemplu A și B).

Fie un sistem AZ pentru care spinul are aceeași valoare $I(A) = I(Z) = \frac{1}{2}$. Datorită interacțiunii spin-spin cele două stări ($+\frac{1}{2}$ și $-\frac{1}{2}$) vor da linii diferite în

spectru pentru fiecare nucleu (A și Z). Aceste perechi de linii sunt centrate pe deplasarea chimică a fiecărui nucleu (Figura II.8.4).

Pentru un sistem AZ_n (AZ_2 , AZ_3 , ...) la care nucleele au același spin $I(A)=I(Z)=\frac{1}{2}$ scindarea este tot un dublet, deoarece grupul de nuclee echivalente $n \cdot Z$ rezonază ca un singur nucleu. Diferența cu cazul ilustrat în figura de mai sus este redat în Figura II.8.5, și anume intensitatea semnalului este de n ori mai mare decât în specia AZ . În spectrul AZ_2 specia A va scinda în 3 semnale cu raportul $I_A:I'_A:I_A = 1:2:1$. De fapt semnalul I'_A este rezultatul suprapunerii a două semnale I_A așa cum se poate observa din Figura II.8.4.

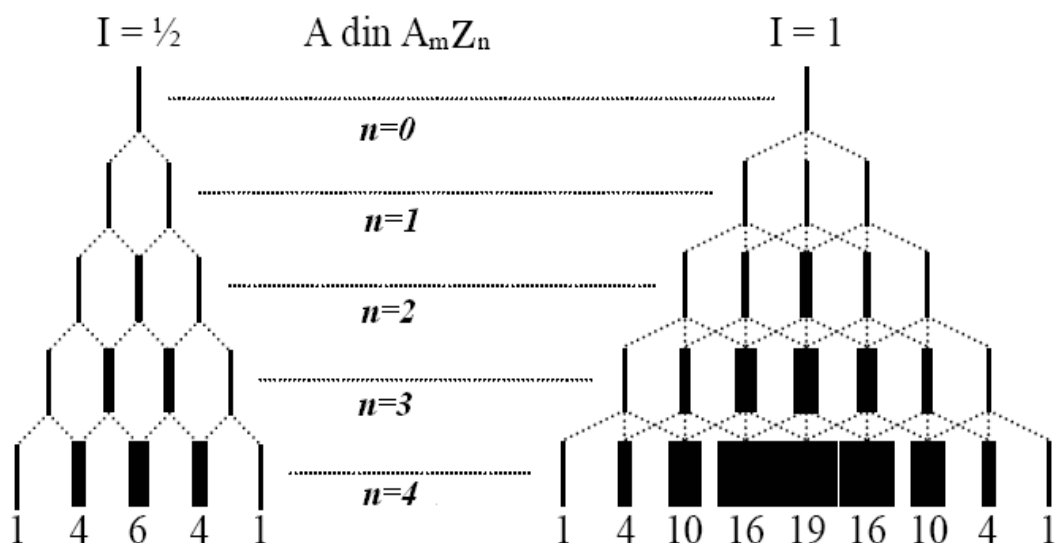


Figura II.8.5. Cuplaje spin-spin scindări și suprapuneri pentru semnalul lui A din $A_m Z_n$

Schema distribuției intensității semnalului în scindările de cuplaj spin-spin respectă distribuția dată de triunghiul lui Pascal. Astfel, n nuclee echivalente cu spinul $\frac{1}{2}$ rezonază cu un nucleu sau grup de nuclee echivalente după o schemă de scindare și suprapunere a intensităților ca cea reprezentată în Figura II.8.5.

II.8.4. Interpretarea unui spectru RMN

Să considerăm spectrul ^1H -RMN din Figura II.8.6.

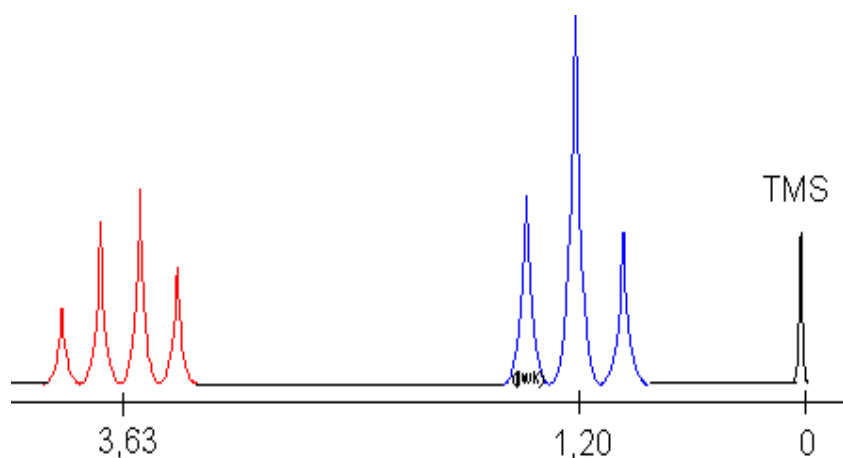


Figura II.8.6. Spectru RMN pentru un compus organic.

Algoritmul de interpretare al spectrului este următorul:

- se analizează structura fină a spectrului

Pentru spectrul din Figura II.8.6 se constată că primul grup de scindări (la $\delta = 3,6$ ppm) este format din $n=4$ linii situate la cuplaj spin-spin egal. Ea provine de la o scindare într-un câmp provenit de la $n-1=3$ nuclee de hidrogen echivalente. Al doilea grup de scindări (la $\delta = 1,2$ ppm) este format din $n=3$ linii situate la cuplaj spin-spin egal. Ea provine de la o scindare într-un câmp provenit de la $n-1=2$ nuclee de hidrogen echivalente. Cele două grupe sunt învecinate: AH_2-BH_3 .

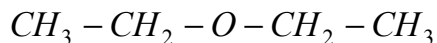
- se analizează deplasările chimice

Se compară valorile din Figura II.8.6 cu valorile prescrise în Figura II.8.2, și se ține seama că valența maximă este 4. Rezultă că nucleele A și B sunt de carbon și atomul A este legat de un nucleu nemagnetic și care produce mărirea deplasării chimice a grupării $-CH_2-$ de la 2,3 la 3,4 (sărăcire în electroni a învelișului electronic). Acesta este oxigenul.

- se reconstituie structura moleculară ținând seama de saturarea legăturilor

Structura ce rezultă din aplicarea pașilor anteriori pentru spectrul din Figura II.8.6 este $-O-CH_2-CH_3$. Se ține seama că nu mai apar alte deplasări în spectru (de exemplu pentru prezența unui atom de hidrogen legat de oxigen) așa încât se completează structura moleculară cu grupări care deja au semnal în spectru, adică CH_2 și CH_3 .

⇒ Structura moleculară cea mai probabilă este dietileterul



Observație: În anexa 7 sunt redate deplasările chimice pentru analiza ^1H -RMN.

II.8.5. Tehnici RMN în puls. RMN în fază solidă

Metodele moderne de detectare a separărilor energetice între stările de spin nuclear folosesc o variantă modificată de spectrometrie RMN, numită RMN de puls. În loc să se aplice o radiație electromagnetică de frecvență variabilă, pentru a înregistra rezonanțele se aplică o stimulare energetică puternică, care excită spinii nucleari pe stările superioare, după care se înregistrează radiația emisă de spinii nucleari în timp ce ei revin pe starea fundamentală.

Un spectru RMN conține o mulțime de informații, iar dacă sunt prezenți mai mulți protoni, el este foarte complex și frecvent se poate acoperi structura fină a diferitelor grupe de linii. Complexitatea spectrului se reduce dacă se folosesc două axe pentru reprezentarea datelor, cu rezonanțele diferitelor grupe plasate la poziții diferite pe a doua axă de date. Separarea aceasta este posibilă cu ajutorul RMN bidimensională. Studii de relaxare de spin în tehnica RMN în puls au arătat că un experiment de ecou de spin refocalizează spinii care sunt într-o înconjurare constantă. Dacă 2 spini se găsesc în înconjurări cu deplasări chimice diferite, ei sunt refocalizați și se obține o singură linie. Aceasta înseamnă că se pot elimina deplasările chimice din spectru, rămânând doar scindările și suprapunerile. Studii de decuplare au arătat că se pot îndepărta efectele cuplajelor spin-spin. Combinarea celor două tehnici face ca cu ajutorul transformatei Fourier să se separe cuplajul de spin într-o dimensiune și deplasarea chimică în cealaltă dimensiune a reprezentării spectrului. Lucrările moderne de RMN folosesc spectroscopia de corelație (COSY), în care se alege secvența de pulsuri în funcție de timpii de relaxare.

În mod uzual tehnicile RMN se aplică în fază lichidă, când proba este dizolvată într-un solvent corespunzător. Există situații însă când dizolvarea poate fi un inconvenient major. Astfel, multe specii sunt de interes în fază solidă și este important de determinat structura și dinamica lor în fază solidă. Polimerii sintetici sunt un astfel de caz, când din RMN în fază solidă se pot obține informații asupra structurii moleculelor, conformației acestora și mișcărilor diferitelor părți ale lanțului.

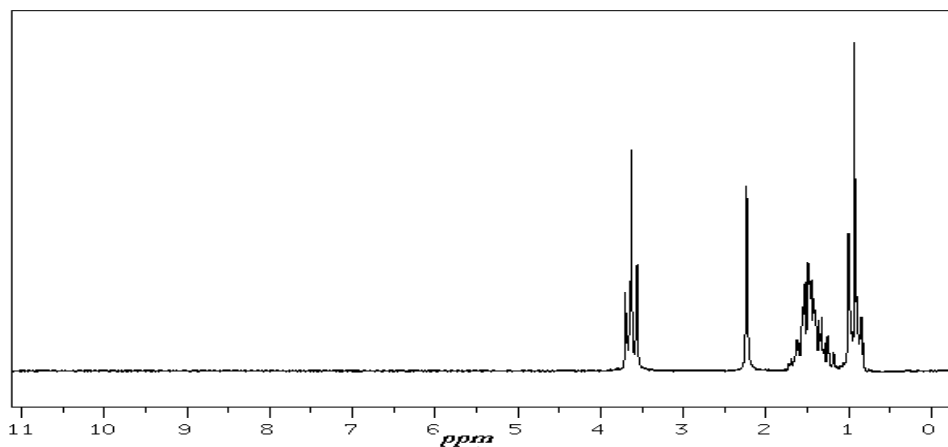
Substanțe anorganice ca zeoliții folosiți ca site moleculare și catalizatori selectivi pot fi studiate cu ajutorul RMN în fază solidă când se obțin informații

de natură structurală care nu pot fi obținute din difracția de raze X. Principala dificultate în aplicarea RMN în fază solidă este slaba rezoluție a semnalului probelor solide și prezența benzilor formate prin suprapunerea a foarte multe linii. Faza solidă în general nu permite rotația moleculară care să absoarbă energia transmisă în puls (excepție fac cristalele plastice în care moleculele continuă să se rostogolească). Din acest motiv, timpii de relaxare spin-rețea sunt foarte mari iar timpii de relaxare spin-spin sunt foarte mici. Pentru că benzile sunt largi, realizarea saturării necesită puteri foarte mari de radiofrecvență.

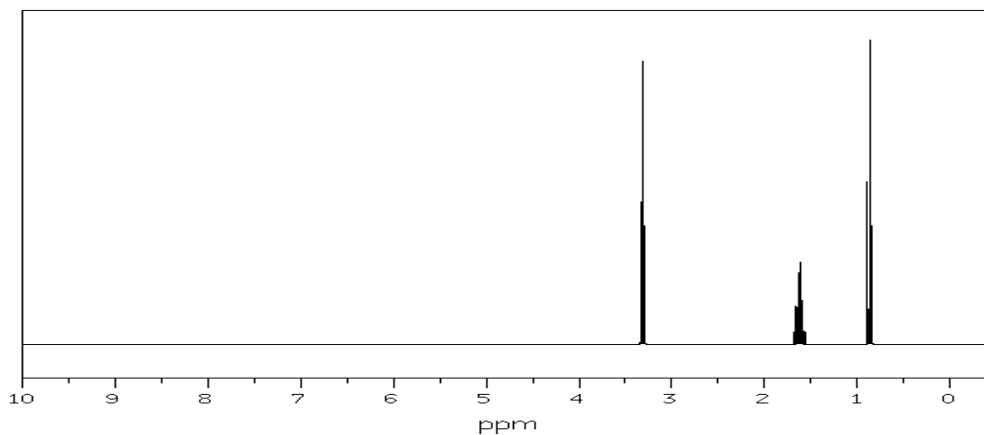
Comparativ, dacă RMN în puls la lichide folosește surse de radiofrecvență de câțiva wați, RMN în puls pentru solide necesită puteri de câțiva kilowați.

II.8.6. Întrebări și probleme

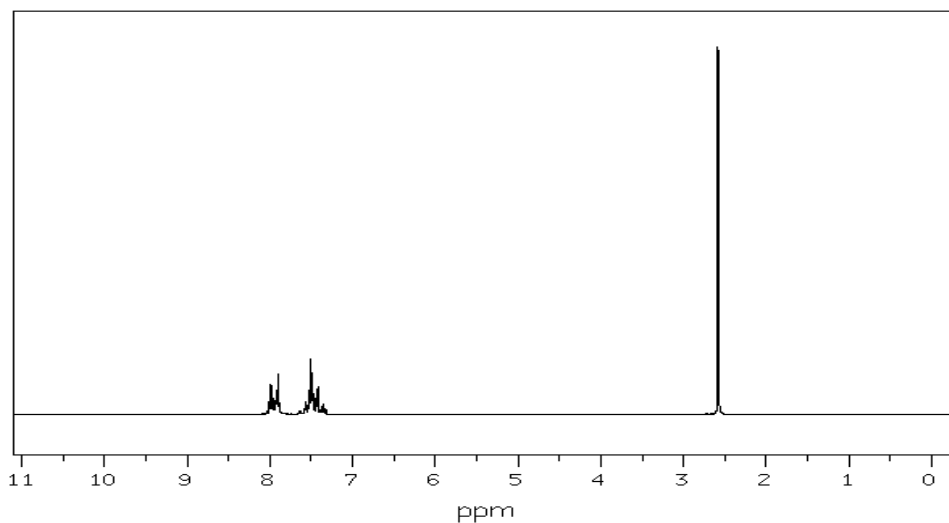
1. Ce se înțelege prin efect de ecranare și efect de dezecranare?
2. Explicați cuplajul spin-spin (scindarea semnalului și multiplicitatea scindării).
3. Pe baza valorilor deplasării chimice elaborați forma spectrului ^1H -RMN (Figura II.8.3) pentru
 - a. 1-propanol;
 - b. 2-propanol;
 - c. dimetileter;
 - d. acetonă;
 - e. acetatul de metil.
4. Propuneți structurile compușilor ale căror formule moleculare și spectre ^1H -RMN (δ ppm) sunt redate mai jos. Cuplajul spin-spin nu apare la toți compușii. În paranteză se dă raportul ariilor curbelor integrate (nr. protoni)
 - a. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$: 11,37 ppm (aria 2) și 2,10 ppm (aria 3);
 - b. C_7H_8 : 7,17 ppm (aria 5) și 2,32 ppm (aria 3);
 - c. C_9H_{12} : 7,25 ppm (aria 5) semnal singlet; 2,90 ppm (aria 1) semnal septet și 1,25 (aria 6) semnal dublet;
 - d. $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$: 3,62 ppm (aria 2) semnal triplet; 3,40 ppm (aria 3) semnal singlet și 2,62 ppm (aria 2) semnal triplet.
5. Pentru compusul cu formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ se dă următorul spectru ^1H -RMN. Indicați formula de structură a acestui compus organic.



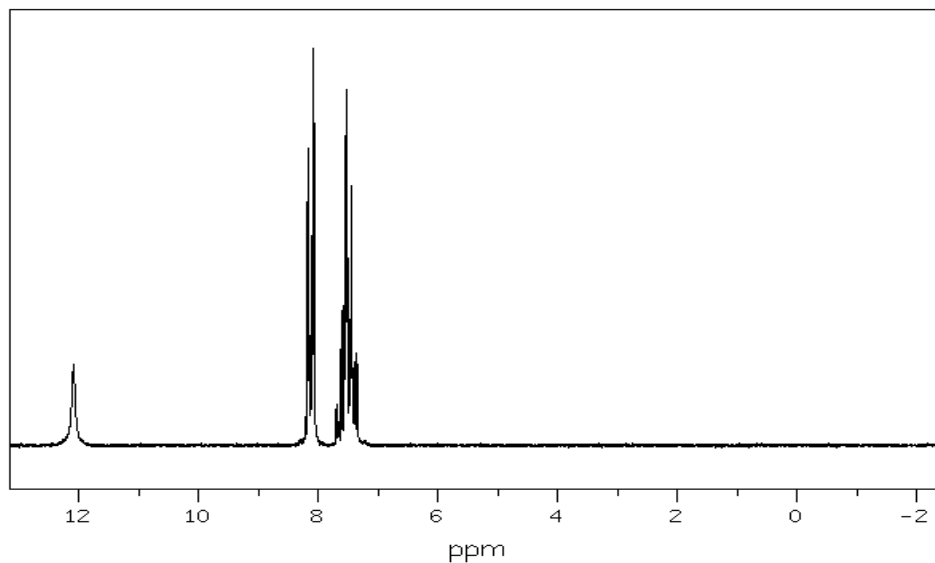
6. Un compus organic conține C, H și Cl are $M=78,5$ g/mol și prezintă următorul spectru ^1H -RMN. Identificați structura acestui compus.



7. Un compus aromatic conține C, H și O are $N.E=5$ și un procent de 13,33% O. Spectrul ^1H -RMN este redat mai jos. Identificați structura acestui compus aromatic.

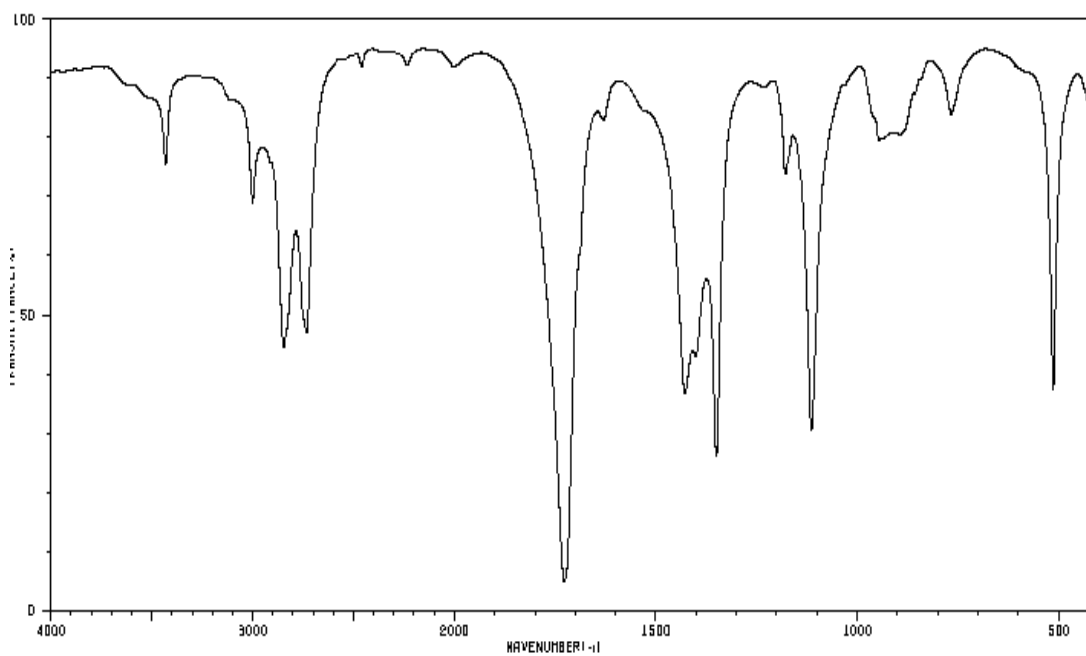


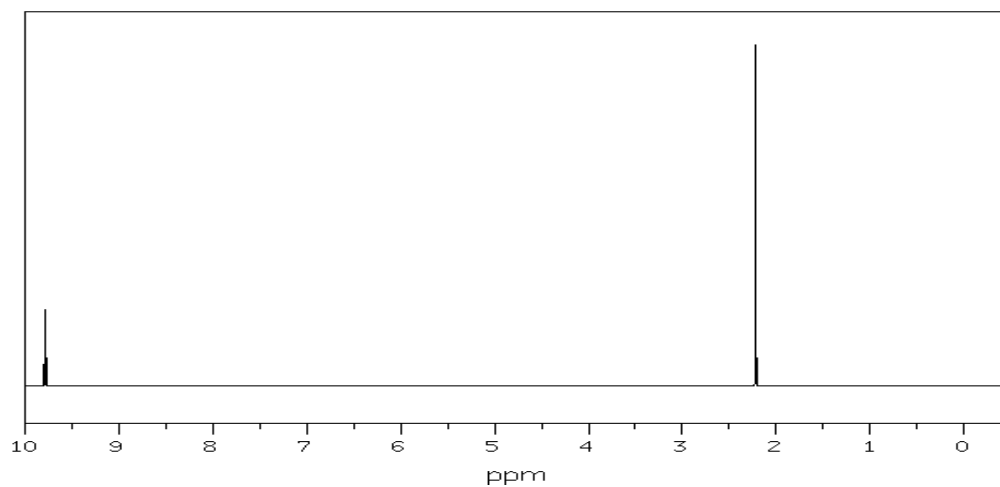
8. Pentru compusul cu formula moleculară $C_7H_6O_2$ este redat spectrul 1H -RMN. Identificați pe baza acestuia formula structurală a compusului.



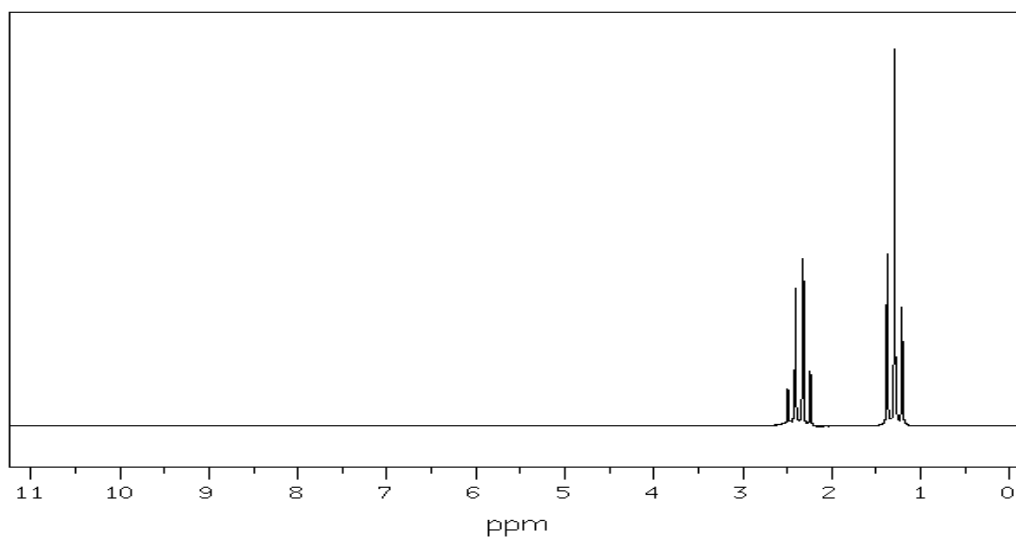
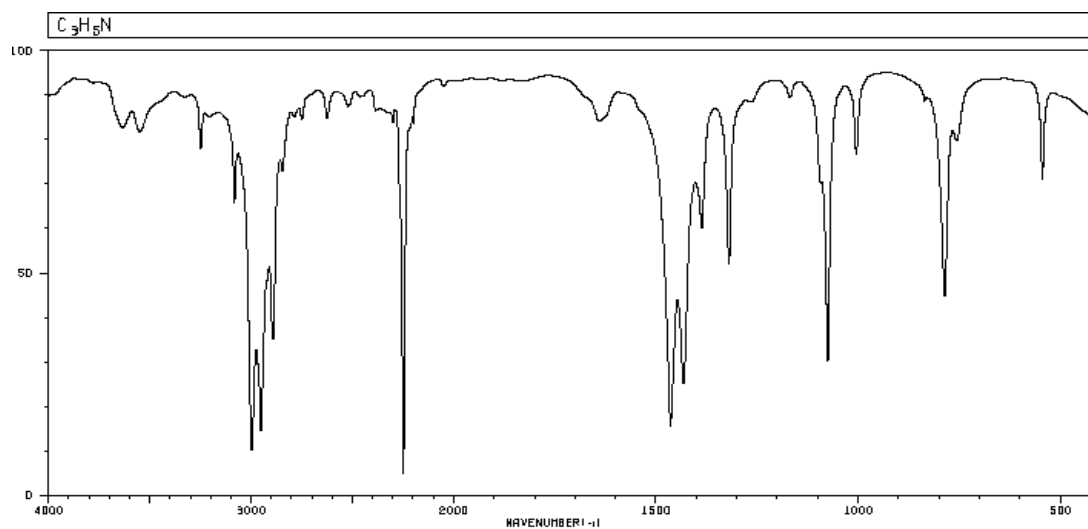
II.8.7. Probleme de determinare a structurii prin metodele IR și 1H -RMN

1. Compusul A conține C, H și O și are $M=44$ g/mol. Pe baza spectrelor IR și 1H -RMN identificați structura compusului A.

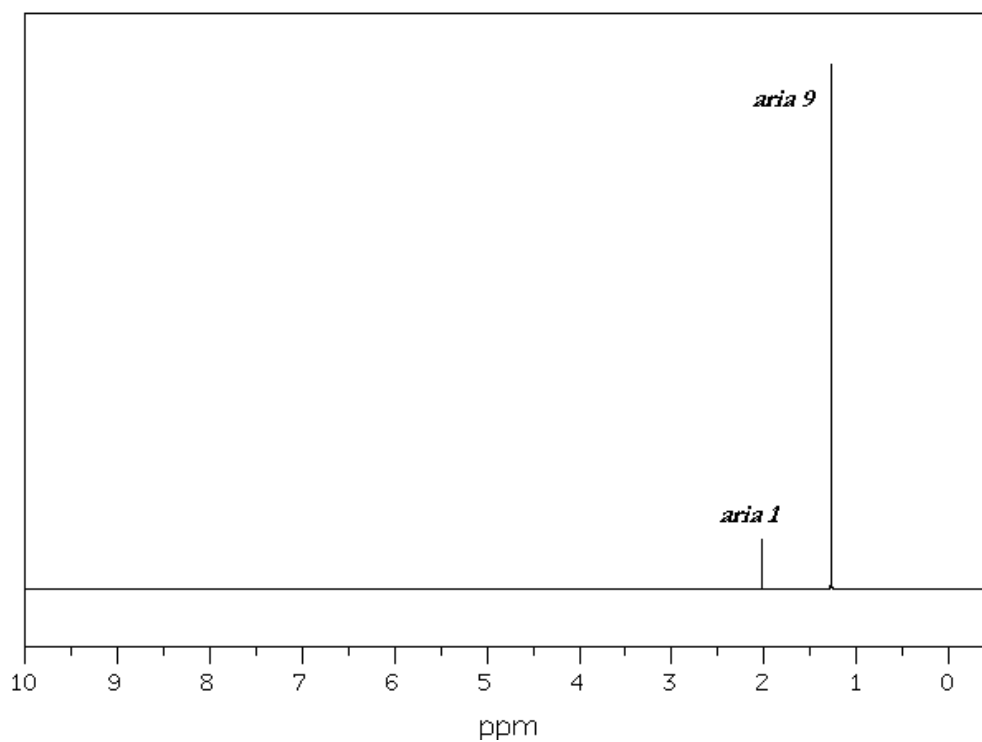
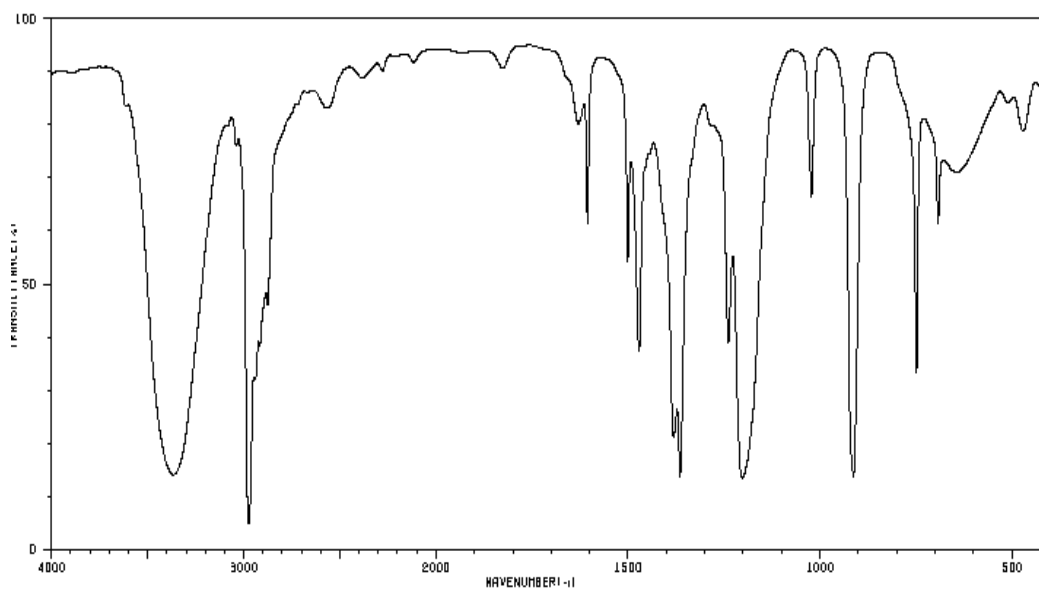


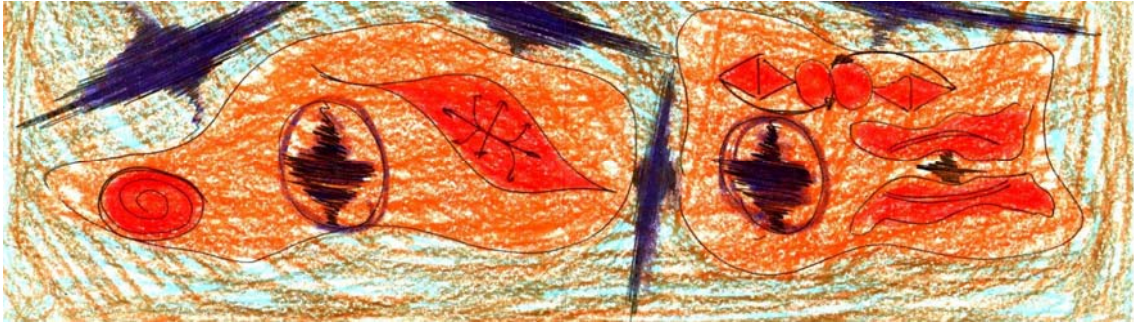


2. Compusul A are formula moleculară C_3H_5N și prezintă următoarele spectre IR și ¹H-RMN. Care este structura compusului A?

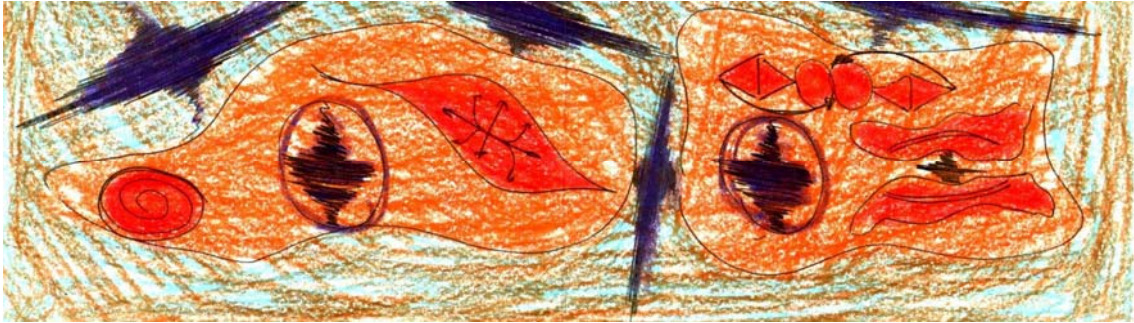


3. Compusul organic cu formula moleculară $C_xH_{2x}O$ prezintă următoarele spectre IR și 1H -RMN. Identificați formula moleculară și structura acestui compus.





III: LUCRĂRI DE LABORATOR



III.1: Prelucrarea Datelor Experimentale

III.1.1. Noțiuni de calcul al erorilor

Metoda experimentală în chimie-fizică se realizează prin următoarele etape

- a. *reproducerea* fenomenului în laborator astfel încât desfășurarea sa să nu fie perturbată de acțiunea unor factori externi;
- b. *măsurarea* mărimilor caracteristice fenomenului studiat;
- c. *interpretarea* datelor experimentale și elaborarea unei teorii care să explice fenomenul;
- d. *verificarea* prin noi experimente a concluziilor teoriei elaborate.

Concordanța previziunilor teoretice cu datele experimentale stabilește dacă concluziile ipotezelor și reprezentărilor teoretice sunt în concordanță cu realitatea. Orice măsurare experimentală este afectată de erori. După cauza care le produce, acestea se pot împărți în trei categorii: erori sistematice, erori întâmplătoare și erori grosolane.

III.1.1.1. Erorile sistematice

Erorile sistematice au trei surse posibile:

- a) *Erori de observator*. Dacă, de exemplu, observatorul citește indicațiile instrumentului de măsură privind oblic scala acestuia, toate citirile sale sunt mai mari sau mai mici decât valorile reale. Aceste erori pot fi complet eliminate, prin corectarea modului de lucru al observatorului.
- b) *Erori de instrument*. Orice instrument de măsură are o scală indicatoare (la instrumentele cu afișaj digital, putem considera această scală implicită). Nici o citire efectuată cu ajutorul acestei scale nu poate fi mai precisă decât jumătate din cea mai mică diviziune a scalei. Aceste erori pot fi micșorate (prin înlocuirea instrumentului folosit cu altul mai precis), dar nu complet eliminate.
- c) *Erori de metodă*. În cursul procesului de măsură, sistemul măsurat interacționează cu instrumentul de măsură, ceea ce modifică rezultatul măsurătorii.

III.1.1.2. Erorile întâmplătoare

Erorile întâmplătoare sunt determinate de considerente statistice. Experiența arată că mărimile măsurate direct sunt de două tipuri posibile: discrete (de exemplu numărul de impulsuri înregistrate de un detector) și continue. Analiza teoretică a statisticii mărimilor discrete demonstrează că valorile lor sunt

distribuite conform distribuției de probabilitate Poisson. Conform acesteia, probabilitatea de a obține un număr n de impulsuri la o măsurare este

$$p(n) = e^{-a} \frac{a^n}{n!}$$

unde $a = \sum_{n=0}^{\infty} np(n)$ este valoarea „adevărată” a numărului de impulsuri (și, în general, este un număr real), iar eroarea cu care a fost determinat numărul a (eroarea standard sau abaterea pătratică medie) este

$$\sigma_a = \sqrt{\sum_{n=0}^{\infty} (n-a)^2 p(n)} = \sqrt{a}$$

Dacă efectuăm un număr N de măsurători în condiții identice, obținând valorile $n(1), n(2), \dots, n(N)$, atunci estimatul valorii adevărate este dat de valoarea medie

$$\tilde{n} \cong \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n(i)$$

Eroarea care afectează o măsurare individuală $n(i)$ va fi atunci

$$\sigma_{n(i)} = \sqrt{n(i)}$$

iar cea a valorii medii va fi

$$\sigma_{\text{mediu}} = \sqrt{\frac{\tilde{n}}{N}}$$

În cazul mărimilor continue statistica demonstrează că valorile acestor mărimi sunt distribuite conform distribuției normale (Gauss). Să considerăm întâi cazul unei singure mărimi x . Densitatea sa de probabilitate va fi atunci

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} e^{-\frac{(x-a_x)^2}{2\sigma_x^2}}$$

unde $a_x = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x)dx$ este valoarea sa "adevărată", iar

$$\sigma_x = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} (x - a_x)^2 P(x) dx}$$

este eroarea sa standard. În cazul în care efectuăm un număr N de măsurători în condiții identice, obținând valorile $x(1), x(2), \dots, x(N)$, atunci estimatul valorii adevărate este dat de valoarea medie

$$\tilde{x} \cong \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x(i)$$

eroarea care afectează o măsurare individuală $x(i)$ va fi

$$\sigma_{x(i)} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x(i) - \tilde{x})^2}$$

iar cea a valorii medii va fi

$$\sigma_{mediu} = \frac{\sigma_{x(i)}}{N}$$

Ecuția distribuției normale este (funcția de repartiție – vezi în continuare III.1.2):

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}}$$

unde σ este eroarea (abaterea standard), iar \bar{x} este valoarea medie. Reprezentarea grafică a acestei funcții de distribuție normal este prezentată în Figura III.1.1.

Proprietăți ale modelului normal

Proprietățile modelului normal care interesează în desfășurarea lucrărilor de laborator, sunt prezentate în continuare

- a. curba prezintă un maxim de coordonate: $x = \bar{x}$ și $f_{\max} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$;
- b. pentru $x \rightarrow \pm\infty$, curba tinde asimptotic spre zero;
- c. în punctele de abscise: $x = \bar{x} - \sigma$ și $x = \bar{x} + \sigma$, curba are puncte de inflexiune (Figura III.1.1);

- d. curba este simetrică în raport cu ordonata ridicată normal pe axa Ox în punctul $x = \bar{x}$;

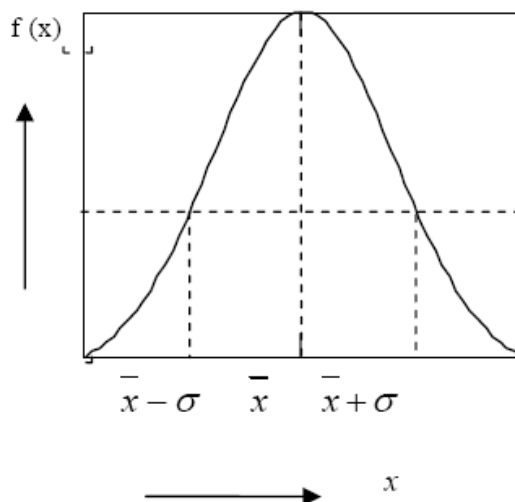


Figura III.1.1. Distribuția Gauss.

- e. aria suprafeței delimitate de graficul funcției $f(x)$ între punctele $x = \bar{x} \pm \sigma$ este 0,683, ceea ce înseamnă că 68,3% din măsurători cad în intervalul $x = \bar{x} \pm \sigma$;

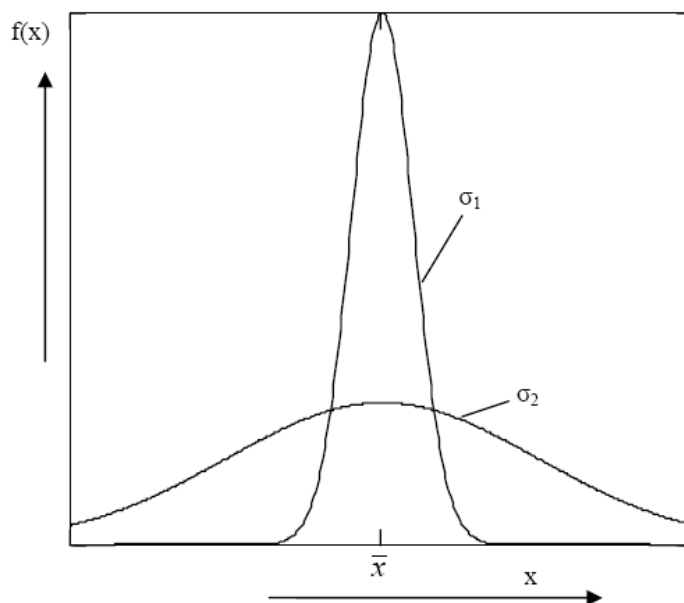


Figura III.1.2. Reprezentarea parametrică a funcției de distribuție. Parametrul reprezentării este abaterea pătratică medie, $\sigma_1 < \sigma_2$.

- f. mărimea σ determină *forma* curbei; în Figura III.1.2 se arată curbele de distribuție pentru două seturi de măsurători, cu același număr de valori, asupra aceleiași mărimi fizice, în aceleași condiții de laborator; abaterea medie pătratică pentru primul set este mai mică decât pentru cel de-al doilea set $\sigma_1 < \sigma_2$; în primul caz curba de distribuție are un maxim pronunțat iar valorile experimentale se *grupează* în jurul mediei șirului de valori; pentru cazul doi maximul este aplătizat iar valorile măsurate sunt *dispersate*;
- g. mărimea x determină *deplasarea* curbei pe axa absciselor; în Figura III.1.3 se arată curbele de distribuție pentru două seturi de măsurători, cu același număr de valori, asupra aceluiași obiect măsurat dar în condiții de laborator schimbate.

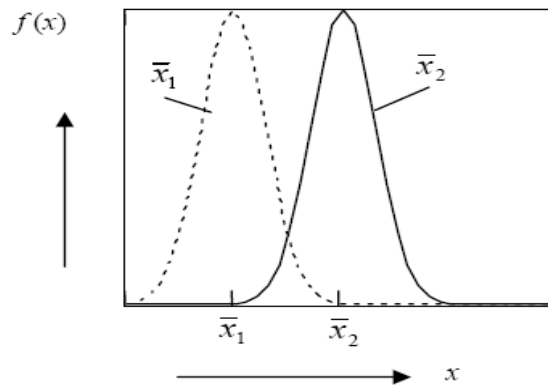


Figura III.1.3. Reprezentarea parametrică a funcției de distribuție. Parametrul este valoarea medie, $\bar{x}_1 < \bar{x}_2$.

În general, o mărime este afectată atât de erori sistematice, cât și de erori întâmplătoare. Atunci eroarea totală va fi evaluată cu ajutorul formulei propagării erorilor, fiind

$$s_x = \sqrt{\sigma_x^2 + \delta_x^2}$$

Evident, această relație ne permite să stabilim în ce caz putem utiliza doar un singur tip de eroare: când celălalt tip este mult mai mic. Așadar, dacă efectuăm mai multe determinări și diferențele dintre ele sunt mult mai mari (mici) decât erorile de citire (sistematice), înseamnă că putem folosi doar erorile întâmplătoare (sistematice).

III.1.1.3. Erorile aberante (grosolane)

Aceste erori sunt generate de nerespectarea principiilor de măsurare și de atenția scăzută a operatorului. Valorile afectate de erori grosolane influențează negativ

rezultatul final al setului de măsurători. Ca urmare, valorile afectate de erori grosolane nu se iau în seamă la calculul valorii medii a setului de date experimentale.

III.1.2. Histogramă. Funcție de repartiție

Prin repetarea operației de măsurare asupra mărimii X se obține o mulțime de valori care se aranjează într-un șir crescător numit *șirul valorilor individuale* x_1, x_2, \dots, x_n . Termenul general al șirului este x_i , $i=1, n$, iar n este numărul măsurătorilor. Numărul termenilor șirului se numește volum.

Începând cu valoarea cea mai mică a șirului de valori dăm creșteri variabilei cu cantitatea Δx , $\Delta x < \sigma$. Mărimea σ se numește eroare pătratică medie. Astfel, împărțim volumul șirului în m clase de forma $[x_{\min}, x_{\min} + \Delta x)$; $[x_{\min} + \Delta x, x_{\min} + 2\Delta x)$; etc. Apoi, repartizăm valorile experimentale în cele m clase și notăm cu $\Delta n_{i,j}$ numărul de obiecte din clasa j , $j = 1, m$. Este evidentă egalitatea următoare

$$\sum_1^m \Delta n_{i,j} = n$$

Mărimea $\Delta n_{i,j}$ se numește *frecvență absolută* de apariție a obiectului din clasa j .

Media valorilor unei clase este

$$\bar{x}_j = \frac{1}{\Delta n_{i,j}} \sum_1^{\Delta n_{i,j}} x_{i,j}$$

Frecvența relativă φ_j , a clasei j este

$$\varphi_j = \frac{\Delta n_{i,j}}{n}$$

Frecvența relativă cumulată sau integrală ϕ_j este

$$\phi_j = \sum_1^j \varphi_j$$

Este evident că pentru $j = m$, frecvența relativă cumulată are valoarea unu, $\phi_m = 1$.

Media șirului valorilor individuale este

$$\bar{x} = \sum_1^m \varphi_j \bar{x}_j$$

Mărimea y_j definită cu formula

$$y_j = \frac{\varphi_j}{\Delta x} = \frac{\Delta n_{i,j}}{\Delta x}$$

indică frecvența relativă dacă volumul eșantionului ar fi împărțit în clase de lărgime egală cu unitatea. Cu formula de mai sus calculăm frecvența relativă pentru fiecare clasă și completăm tabelul de mai jos

x_i				
y_j				

Cu datele din tabel trasăm curba în trepte ilustrată pe Figura III.1.4. Curba de pe figură se numește *histogramă*.

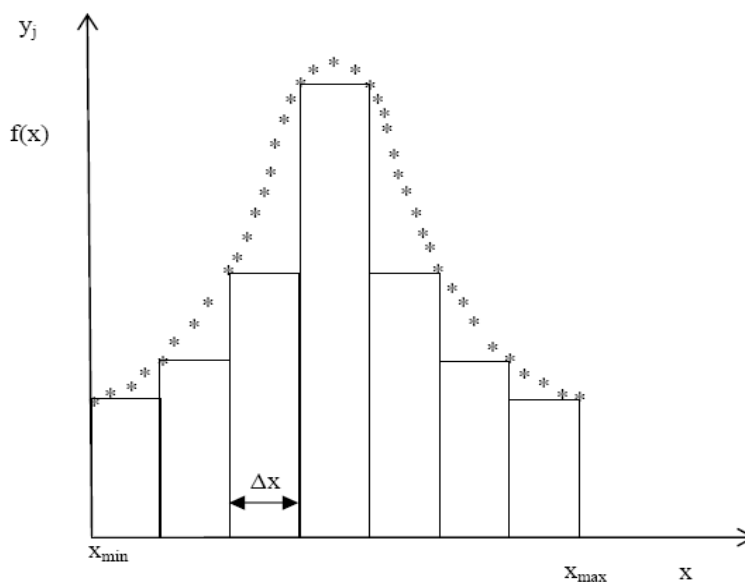


Figura III.1.4. *Reprezentarea unei histograme.*

Histograma oferă o imagine calitativă și cantitativă asupra distribuției valorilor experimentale. Pentru $n \rightarrow \infty$ și $\Delta x \rightarrow 0$, histograma de pe Figura III.1.4 trece în curba continuă desenată punctat pe Figura III.1.4. Curba continuă

este înfășurătoarea histogramei. Funcția, $f(x)$, care descrie această curbă se numește *funcție densitate de repartiție* sau *funcție densitate de probabilitate*. Prin integrarea funcției $f(x)$ se obține *probabilitatea* cu care variabila aparține unui interval dat. Dacă variabila x primește valori pe toată dreapta reală, se impune condiția

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1$$

Funcția $F(x)$ care satisface relația

$$F'(x) = f(x)$$

se numește *funcție de repartiție* a variabilei x . Funcția $F(x)$ primește valori în intervalul $[0, 1]$. Graficul funcției $F(x)$ este curba continuă de pe Figura III.1.5. Graficul funcției $F(x)$ are aceeași alură ca și graficul frecvenței relative ϕ_j dacă numărul claselor este foarte mare, adică Δx este foarte mic. Cu aceste precizări, obținem că expresia generală a funcției densitate de probabilitate este

$$f(x) = \frac{dn}{ndx}$$

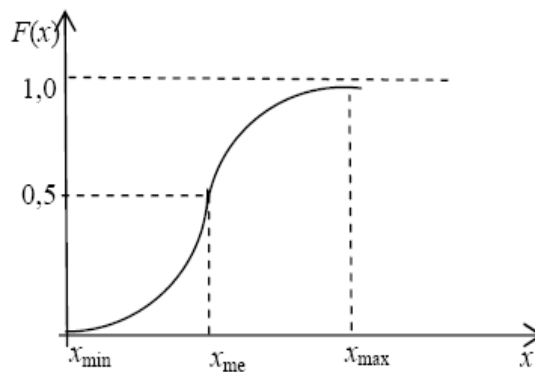


Figura III.1.5. Funcția de repartiție $F(x)$.

Aria suprafeței delimitate de graficul funcției $f(x)$ (Figura III.1.5), ordonatele ridicate în punctele de coordonate x_1 și x_2 și segmentul $x_2 - x_1$ este:

$$F(x_2) - F(x_1) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$

Aria calculată cu formula de mai sus indică probabilitatea ca o valoare individuală să aparțină intervalului de valori măsurate, x_2-x_1 .

III.1.3. Indicatori statistici

Cu ajutorul funcției densitate de probabilitate se definesc următorii indicatori statistici.

III.1.3.1. Mediana

Proiecția pe axa Ox a intersecției dintre dreapta $y = 0,5$ și curba $F(x)$ stabilește valoarea *mediană* a variabilei, x_{me} . Mediana este valoarea variabilei x care împarte suprafața delimitată de curba $f(x)$ și axa absciselor în două părți egale

$$\int_{-\infty}^{x_{me}} f(x)dx = \int_{x_{me}}^{+\infty} f(x)dx = 0,5$$

III.1.3.2. Media aritmetică

Media aritmetică a valorilor individuale corespunde centrului de greutate al suprafeței delimitate de graficul funcției densitate de probabilitate și axa absciselor

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} xf(x)dx$$

III.1.3.3. Abaterea medie pătratică/abaterea medie standard

Abaterea standard stabilește intervalul de valori din jurul valorii medii, $x = \bar{x} \pm \sigma$, în care cad 68,3% din valorile măsurate

$$\sigma = \pm \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} (x - x_{ad})^2 f(x)dx}$$

III.1.3.4. Abaterea medie pătratică a mediei/abaterea standard a mediei

Abaterea standard a mediei stabilește intervalul de valori din jurul valorii medii, $\bar{x} \pm \sigma_m$, căruia îi aparține valoarea adevărată cu cea mai mare probabilitate, $x \in (\bar{x} \pm \sigma_m)$. Abaterea standard a mediei se definește cu formula

$$\sigma_m = \bar{x} - x_{ad} = \frac{\sum_1^n (x_i - x_{ad})}{n}$$

Valoarea convențional adevărată, care să fie diferită cu o cantitate neglijabilă de valoarea adevărată, se stabilește din condiția ca expresia $\sum_1^n (\Delta x_i)^2$ să fie minimă

$$\frac{d}{dx_{ad}} \sum_1^n (\Delta x_i)^2 = \frac{d}{dx_{ad}} [(x_1 - x_{ad})^2 + (x_2 - x_{ad})^2 + \dots + (x_n - x_{ad})^2] = 0$$

Calcululele, pentru $n \rightarrow \infty$, conduc la relația

$$x_{ad} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

În practică, numărul măsurătorilor este finit dar foarte mare și ca urmare, se apreciază că *valoarea medie a setului de valori se apropie cel mai mult de valoarea adevărată*. Atunci, erorile aparente aleatorii sunt $\Delta x_i = x_i - \bar{x}$.

III.1.3.5. Eroarea probabilă

Eroarea probabilă stabilește intervalul de valori din jurul valorii medii, $\bar{x} \pm \sigma_p$, în interiorul căruia cad jumătate din valorile măsurate. Formula de definiție este

$$\int_{-\sigma_p}^{+\sigma_p} f(x) dx = 1/2$$

III.1.3.6. Moda

Moda indică valoarea variabilei pentru care densitatea de repartiție este maximă. Pentru $x = x_{mo}$, condițiile de extrem sunt

$$f'(x = x_{mo}) = 0 \text{ și } f''(x = x_{mo}) < 0$$

La repartițiile simetrice moda, media și mediana sunt egale, Figura III.1.6. La repartițiile asimetrice se pot întâlni situațiile $\bar{x} < x_{me} < x_{mo}$ sau $x_{mo} < x_{me} < \bar{x}$.

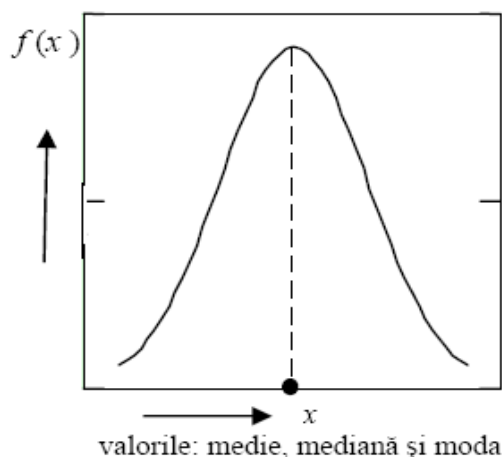


Figura III.1.6. Repartiția simetrică de probabilitate.

III.1.3.7. Indicatorii statistici pe domenii finite

Înlocuind în formulele de definiție ale acestor mărimi funcția de repartiție cu distribuția normală, pentru un număr finit de termeni, după prelucrări se obțin formulele de calcul prezentate în tabelul mai jos.

ERORI DE MĂSURARE	
<i>EROAREA ABSOLUTĂ</i>	$\Delta x_i = x_i - \bar{x}$
<i>EROAREA ABSOLUTĂ MEDIE</i>	$\Delta \bar{x} = \frac{1}{n} \sum \Delta x_i $
<i>EROAREA RELATIVĂ</i>	$\varepsilon_{r,i} = \frac{\Delta x_i}{x_i}$
<i>EROAREA RELATIVĂ MEDIE</i>	$\varepsilon_r (\%) = \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100$
INDICATORI STATISTICI	
<i>MEDIA</i>	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_1^n x_i$
<i>MEDIANA</i>	
• Număr impar de termeni ai șirului crescător	$x_{me} = x_{n+1/2}$
• Număr par de termeni ai șirului crescător	$x_{me} = \frac{1}{2} (x_{n/2} + x_{1+n/2})$
<i>MODA</i>	$x_{mo} = \bar{x} + 3(x_{me} - \bar{x})$
<i>ABATEREA STANDARD</i>	$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

ABATEREA STANDARD A MEDIEI	$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$
EROAREA PROBABILĂ	$\sigma_p = 0,6745\sigma$
VALOAREA ADEVĂRATĂ	$x_{ad} \in (\bar{x} \pm \sigma_m)$

III.1.4. Semnificația erorilor. Reguli de rotunjire

Valoarea adevărată a mărimii fizice se găsește în intervalul $x \pm \Delta x$. Deci, valoarea cunoscută a mărimii este aproximativă fiind afectată de o anumită eroare. Constantele fizice, la rândul lor, sunt determinate cu precizii menționate în tabele.

Cifrele cu care se exprimă valoarea numerică a unei mărimi sunt *semnificative* sau *nesemnificative*. Cifrele 1, 2, ..., 9 ale unui număr sunt semnificative. Cifra zero aflată în *interiorul* numărului sau la *dreapta* acestuia este semnificativă. Cifra zero aflată la *stânga* numărului este nesemnificativă. Ca regulă, valoarea mărimii se exprimă sub forma unui produs între un număr cuprins între 1 și 9, și o putere întreagă a lui zece, ca exemplu, numărul lui Avogadro se scrie

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$$

Calcululele cu valorile mărimilor conduc la numere cu multe zecimale. Ca urmare, se impune aproximarea rezultatelor, ceea ce înseamnă că determinările experimentale conduc întotdeauna la valori aproximative pentru mărimile fizice.

Regulile de rotunjire la un anumit număr de cifre semnificative sunt:

- dacă prima cifră care trebuie neglijată este mai mică decât 5, atunci cifra menținută rămâne neschimbată, de exemplu $19,0264 \cong 19,026$;
- dacă prima cifră care trebuie neglijată este mai mare decât cinci sau este chiar cinci urmat de cifre diferite de zero, ultima cifră păstrată, se mărește cu o unitate, de exemplu $19,02671 \cong 19,03$; $19,0256 \cong 19,03$;
- dacă cifra care trebuie neglijată este cinci urmat de zerouri, numărul se rotunjește la cea mai apropiată valoare *pară*, de exemplu $19,0350 \cong 19,04$; $19,0650 \cong 19,06$.

III.1.5. Prezentarea datelor experimentale

Prezentarea rezultatelor experimentale într-un referat se face ținând seama de anumite reguli:

1. *Toate* datele măsurate *trebuie* să apară în referat.
2. *Toate* datele măsurate *trebuie* să fie exprimate în unități ale *Sistemului Internațional*, în multipli sau submultipli ai acestora, sau în unități tolerate, în forma $\{x\} x$, unde x este mărimea fizică, $\{x\}$ este valoarea sa numerică, iar x este unitatea sa de măsură. Dacă este necesară utilizarea unui format exponențial pentru valoarea numerică, se va scrie o singură cifră nenulă înaintea virgulei zecimale.
3. *Toate* seturile de date experimentale, ca și cele calculate pentru fiecare punct experimental în parte, se prezintă sub formă de *tabele*. Capul de tabel *trebuie* să cuprindă pentru fiecare linie (coloană) notația mărimii fizice și, în paranteză, unitatea de măsură folosită, în forma: $x(x)$. În cazul utilizării formatului exponențial, se va introduce și ordinul de mărime.
4. În cazul în care scala instrumentului de măsură utilizat nu este gradată direct în unități SI sau în multipli sau submultipli ai acestora, în tabel vor apare două linii (coloane), prima cu valorile măsurate exprimate în *diviziuni*, iar a doua cu valorile exprimate în *unități SI*. Această linie (coloană) suplimentară poate lipsi doar atunci când dimensiunea mărimii respective nu intervine direct în calculul rezultatelor finale.
5. Pentru *toate* instrumentele utilizate, se va menționa în referat *factorul de scală*. Acești factori sunt necesari nu numai pentru transformarea diviziunilor în valori SI, ci și pentru evaluarea erorilor sistematice.
6. Pentru *toate rezultatele obținute se efectuează calculul erorilor*.
7. Pentru *toate corelațiile studiate se efectuează grafice pe hârtie milimetrică*. Aceste grafice *trebuie* să respecte următoarele reguli:
 - a. Dimensiunea unui grafic *trebuie* să fie *minimum* A5 (jumătate de coală A4), iar raportul lungime/lățime să se încadreze între 2/3 și 3/2.
 - b. La capetele axelor de coordonate se trec mărimile fizice și unitățile de măsură, la fel ca în cazul capetelor de tabel.
 - c. Axele nu *trebuie* neapărat să se intersecteze în origine. Dacă, de exemplu, valorile experimentale sunt cuprinse între 23,89 și 24,44, axa corespunzătoare *trebuie* să cuprindă valori între 23,85 și 24,45.
 - d. Pe axe *nu se trec valorile experimentale*. Acestea apar în tabele. Pe axe se trec doar valori rotunde, permițând citirea ușoară a oricărui punct de pe grafic. În exemplul anterior, pe axe se vor trece valori în pași de 0,05 sau 0,1 (adică 23,85; 23,90; 23,95 etc. sau 23,85; 23,95; 24,05 etc.).
 - e. Dacă este necesar, fie pentru liniarizarea unei corelații, fie pentru că mărimea reprezentată variază cu mai multe ordine de mărime, se vor

utiliza reprezentări în scară logaritmică simplă (o singură mărime logaritmată) sau dublă (ambele mărimi logaritmăte). Aceasta înseamnă că pe axă se trece mărimea x (cu unitatea sa și valorile sale rotunjite), dar distanțele dintre aceste valori se iau proporționale cu logaritmul raportului lor (deci pe axă se măsoară $\log x$).

- f. Pe grafic apar *toate* punctele experimentale (inclusiv erorile grosolane), cu bare de erori (bare verticale, mergând de la $y(i)-s_y(i)$ la $y(i)+s_y(i)$). Curba *nu trebuie* să treacă prin puncte, ci prin elipsele de încredere (sau, în primă aproximație, prin barele de erori), cu excepția punctelor (barelor de erori) corespunzând erorilor grosolane. Singurele grafice care trebuie să treacă prin *toate* punctele (barele de erori), *fără* teste pentru eliminarea erorilor grosolane, sunt curbele de etalonare.
- g. În cazul reprezentărilor liniare, *nu se va confunda panta dreptei, m , cu tangenta unghiului format de aceasta cu abscisa, tga* . Panta dreptei este o mărime fizică, cu unitate de măsură și depinde doar de rezultatele experimentale, în timp ce tangenta unghiului format de dreaptă cu abscisa este un număr adimensional și depinde de scara de reprezentare aleasă pentru grafic.
- h. Dacă relația liniară reprezintă doar o primă aproximație, valabilă în special pentru anumite valori ale parametrului de pe abscisă (de exemplu, pentru valori mici ale acestuia) se reprezintă curba experimentală, iar parametrii dreptei căutate sunt dați de cei ai tangentei la curbă în domeniul de maximă precizie (în exemplul sugerat, tangent în origine). Pentru evaluarea erorilor, se vor efectua și se vor reprezenta grafic mai multe seturi de măsurători, calculându-se apoi media și eroarea standard a pantei și/sau ordonatei (abscisei) la origine.
- i. Rezultatele evaluate pe baza graficelor (pante, ordonate, respectiv abscise ale anumitor puncte) *nu* se trec pe grafic, ci în textul referatului, împreună cu celelalte rezultate.
- j. Graficul unei mărimi discrete *nu* este o curbă continuă, ci o histogramă (un grafic în trepte).
- k. Graficele se desenează cu creionul, pentru a putea fi ușor corectate.
- l. Dacă pe un grafic apar mai multe curbe, ele se desenează cu culori diferite (inclusiv punctele experimentale), pentru a putea fi ușor deosebite, iar într-un colț al graficului se trece o *legendă* (câte un scurt segment de fiecare culoare, cu menționarea alături a curbei reprezentată în acea culoare).

III.2: Polarizarea Moleculelor

III.2.1. Polarizația și polarizabilitatea moleculelor

Toate moleculele pot fi împărțite în două tipuri

- *polare*
- *nepolare*

Totuși, chiar și o moleculă nepolară introdusă în interiorul câmpului electric al unei molecule polare sau al unui ion, va fi afectată prin deplasarea electronilor foarte mobili care are drept consecință apariția unui moment temporar sau indus. Deplasare în câmp electric „suferă” și atomii care intervin în structura moleculelor. Moleculele polare se orientează în câmp electric și în acestea se produce de asemenea deplasarea atomilor și electronilor.

Deplasarea electronilor, atomilor și orientarea moleculelor în câmp electric se numește *polarizație*. Valoarea polarizației P depinde de polarizabilitatea moleculelor. Capacitatea moleculelor se caracterizează prin *polarizabilitate*.

Polarizația moleculelor se compune din polarizațiile: *electronică* (P_e), *atomică* (P_a) și de *orientare* (P_o):

$$P = P_e + P_a + P_o \quad (1)$$

Polarizabilitatea moleculei α este egală cu suma polarizabilităților (electronică, atomică și de orientare):

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o \quad (2)$$

Polarizația electronică și polarizația atomică nu depind de temperatură, însă polarizația de orientare este invers proporțională cu temperatura T deoarece mișcarea termică haotică a moleculelor controlează orientarea.

Reamintim definiția conductorilor electrici și a dielectricilor:

Tipuri de *conductorii electrici*:

- conductorii electronici: conductori de ordinul I – sunt metale, aliaje care conduc curentul electric prin intermediul electronilor lor liberi din banda de conducție
- conductorii ionici: conductori de ordinul II – sunt substanțe ionice în topitură sau soluție, care conduc curentul electric prin intermediul ionilor

(electroliți) sau gaze ionizate, care conduc curentul electric prin ioni și electronii liberi (conductori gazoși)

Izolatori electrici sau *dielectrici*: sunt substanțe moleculare, polare sau nepolare, în toate stările de agregare, substanțele ionice în stare solidă și gazele neionizate care nu conduc curentul electric (nu dețin sarcini electrice – electroni sau ioni – libere), introduse într-un câmp electric se polarizează temporar.

Polarizația unui dielectric (molecule nepolare) se calculează cu ecuația lui Clausius-Mosotti

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} \quad (3)$$

Polarizația unui dielectric (molecule polare) se calculează cu ecuația lui Debye

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \frac{M}{d} \quad (4)$$

în care: ε - constanta dielectrică a dielectricului, M - masa moleculară a substanței, d - densitatea.

Dependența polarizației de temperatură se exprimă prin ecuația

$$P = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_e + \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_a + \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT} \quad (5)$$

în care: N_A - este numărul lui Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$); μ - momentul de dipol al substanței; k - este constanta lui Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/grad).

Conform ecuațiilor (1), (2) și (5) polarizația de orientare va fi

$$\alpha_o = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (6)$$

Polarizația moleculelor nepolare ($\mu=0$) nu depinde de temperatură

$$\frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT} = 0 \quad (7)$$

Prin schimbarea sensului câmpului electric exterior se produce reorientarea moleculelor polare și modificarea sensului de orientare a vectorului dipolului. Prin intensificarea frecvenței câmpului electric în primul rând scade polarizația

de orientare. Însă polarizația electronică rămâne neschimbată chiar dacă frecvența câmpului electric se schimbă până la 10^{15} sec^{-1} , care corespunde frecvenței radiației electromagnetice de vibrație a luminii vizibile. La lungime de undă suficient de mare constanta dielectrică va fi

$$\varepsilon = n_{\infty}^2 \quad (8)$$

în care n_{∞} este indicele de refracție al luminii la $\lambda = \infty$. Din ecuația (3) rezultă că

$$n_l = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \quad (9)$$

III.2.2. Legile polarizației moleculelor

Există două tipuri de molecule: cu distribuție simetrică (H_2 , CH_4 , C_6H_6 , etc.) și nesimetrică (HX , CH_3X , $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, X este halogen) a sarcinilor fiind molecule nepolare, respectiv polare. Cele polare se mai numesc și dipolare.

În cazul unui dipol diatomic pe unul dintre atomi se formează un exces de sarcină negativă iar pe altul un exces de sarcină pozitivă. Suma sarcinilor este, evident, egală cu zero. În moleculele poliatomice există unele zone cu excese de sarcini pozitive și negative.

Se definește momentul dipol ca produs dintre sarcina q și distanța \vec{l} dintre sarcini

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l} \quad (10)$$

Dipol momentul trebuie considerat ca un vector orientat de la sarcina negativă la cea pozitivă (în chimie, de obicei în sens invers). Dacă molecula este constituită din mai mulți atomi, atunci momentul dipol se determină ca suma vectorială

$$\vec{\mu}_0 = \sum q_i \vec{l}_i \quad (11)$$

Prin plasarea unei molecule nepolare în câmp electric se produce deplasarea sarcinilor una față de alta, ceea ce determină un moment dipol indus (temporar), μ_i . Ca urmare a existenței unui moment de dipol propriu, permanent (constant) μ_0 , molecula polară tinde să se orienteze de-a lungul direcției câmpului astfel

încât în aceasta, la fel ca în molecula nepolară, apare un moment temporar (indus). În aceasta constă de fapt polarizația moleculei.

Caracteristica moleculei de a se polariza se reprezintă cantitativ prin *polarizația moleculei*.

Ațiunea câmpului electric care determină polarizația moleculei este proporțională cu tensiunea câmpului \vec{E} . Coeficientul de proporționalitate este polarizabilitatea care depinde de natura moleculei. Totuși tensiunea câmpului intern al substanței \vec{E}_i diferă de tensiunea \vec{E}_p astfel încât în substanță apare un câmp orientat în sens opus față de tensiunea \vec{E}_i , și ca urmare $\vec{E} = \vec{E}_p - \vec{E}_i$. Produsul $\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ are dimensiunea unei energii ($\mu \cdot E$ - scalar) și caracterizează consumul de energie pentru polarizarea moleculelor.

În cazul general polarizația totală a unui mol de moleculă din 1 cm^3 de substanță constă din polarizarea electronilor $\alpha_e E$, a nucleelor atomice $\alpha_a E$ și polarizația de orientare $\mu_0^2 E / 3kT$

$$\vec{P} = \frac{N_A (\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu_0^2}{3kT}) E}{V} \quad (12)$$

în care $\mu_0^2 / 3kT$ este coeficientul polarizației de orientare, iar ceilalți coeficienții de polarizație sunt scriși sub forma α_e și α_a ; N_A este numărul lui Avogadro; V este volumul molar; k este constanta lui Boltzmann.

Polarizația se exprimă în cm^3 astfel încât membrul drept al ecuației (12) se poate considera ca sumă a tuturor momentelor de dipol dintr-un cm^3 (în continuare vom renunța la reprezentarea vectorială $P \equiv \vec{P}$).

Calculul lui P este complex. Pentru rezultatul final se folosește relația

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A (\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu_0^2}{3kT}) \quad (13)$$

în care: ε - constanta dielectrică relativă; M - masa moleculară a substanței; $V = M / \rho$ - volumul molar; ρ - densitatea (g/cm^3).

Într-un mediu cu constanta dielectrică relativă ε , energia columbiană de interacțiune dintre sarcinile q_1 și q_2 este egală cu

$$A = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 l}$$

cu ε_0 constanta dielectrică în vid; în vid $\varepsilon = 1$.

Valoarea lui ε arată de câte ori se micșorează energia de atracție a sarcinilor în dielectrice comparativ cu vidul. Micșorarea acestei energii mărește gradul de polarizație al dielectricului (*reamintim că dielectricii nu conțin, precum în metale și în semiconductori, sarcini libere mobile și nici nu se poate produce o deplasare a sarcinilor doar sub acțiunea câmpului*).

Ecuția (13) se aplică exact la gaze rarefiate și aproximativ acceptabil în cazul lichidelor slab polare sau nepolare. Ecuția nu se aplică la lichide cu constante dielectrice deoarece nu ține cont de energia de interacțiune dintre moleculele vecine.

Conform ecuației (13) polarizația de orientare scade când temperatura crește; orientarea moleculelor în câmp este perturbată ca urmare a intensificării mișcărilor termice. Polarizația electronică nu depinde de temperatură deoarece deplasarea electronilor se produce destul de rapid pentru ca polarizația să reușească la orice poziție a moleculelor în raport cu direcția câmpului. Polarizația atomică aproape nu depinde de temperatură ca urmare a faptului că structura moleculei necesită energii relativ mari. Se poate admite că

$$\alpha_e + \alpha_a \cong \alpha = const$$

Polarizația depinde de asemenea și de frecvența câmpului exterior. Dacă ea există $\approx 10^{10} \text{ Hz}$ ($\lambda \approx 1 \text{ cm}$), atunci moleculele polare nu reușesc să se orienteze și P_o este neglijabilă, la frecvențe de $\approx 10^{13} \text{ Hz}$ ($\lambda \approx 10^{-4} \text{ cm}$) și mai mari se neglijează P_a și rămâne doar P_e . În final obținem ecuațiile pentru polarizație:

- pentru câmp constant, ecuația Debye

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (14)$$

- pentru câmpuri variabile de frecvențe înalte, ecuația *Clausius-Mosotti*

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (15)$$

obținută cu ajutorul relației lui Maxwell

$$\varepsilon = n_{\infty}^2$$

în care n_{∞} este indicele de refracție al luminii la $\lambda = \infty$. Mărima R_M se numește *refracție molară*.

Funcția $f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ la $\varepsilon > 50$ se apropie de unitate. Aceasta înseamnă că în lichide cu $\varepsilon > 0$ volumul molar se apropie de polarizația totală.

Funcția $P(n^2) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ (vezi Anexa 4) se situează de obicei în limitele 0,25-0,50, prin urmare refracția molară R_M reprezintă (0,25-0,50)V.

III.3: Refracția Moleculară (Molară)

III.3.1. Noțiuni teoretice

Refracția moleculară reprezintă chiar polarizația electronică și poate fi calculată cu ecuația (vezi lucrarea III.2.2)

$$P_e = R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \quad (1)$$

în care: R_M – refracția molară în m^3/kmol ; n – indicele de refracție pentru radiația luminii vizibile; M – masa moleculară a substanței; d – densitatea substanței la temperatura de măsurare a indicelui de refracție.

Refracția molară nu depinde de starea de agregare a substanței și de temperatură. Paralel cu creșterea refracției molare este corelată cu factorul de corecție b din ecuația van der Waals. Suma volumelor moleculelor dintr-un mol de substanță este egal cu refracția molară.

Volumul prezintă proprietatea de aditivitate, adică volumul total este egal cu suma tuturor volumelor componentelor constituente structural. Deoarece legăturile duble și triple ca și ciclurile nesaturate sunt formate prin implicarea legăturilor π cu electroni foarte mobili, ca urmare atât polarizația cât și refracția molară a unor asemenea compuși crește. Combinațiile care au duble legături conjugate posedă electroni π cu mobilitate (proprie) distinctă față de combinațiile cu legături duble izolate. Existența electronilor π mobili mărește indicele de refracție și refracția molară

$$R_M = \sum m_i R_{at} + \sum m_i R_{cicluri} + \sum m_i R_{leg.multiple} \quad (2)$$

unde: R_{at} – refracția atomică; $R_{cicluri}$ – refracția ciclurilor; $R_{leg.multiple}$ – refracția legăturilor multiple; m_i – număr de atomi, cicluri, legături multiple.

Pe baza refracției moleculare se poate stabili structura moleculelor. Pentru determinarea structurii moleculelor se alege acea formulă structurală pentru care refracția molară calculată conform ecuației (2) este egală cu valoarea obținută experimental.

Refracția raportată la un kilogram de substanță se numește *refracția specifică*, r

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} \quad (3)$$

Refracția specifică este folosită în special atunci când se lucrează cu soluții. Pentru soluția substanței A în solventul B se poate scrie

$$r_{A+B} = r_A x + r_B (1 - x) \quad (4)$$

unde: r_{A+B} - refracția specifică a soluțiilor; r_A - refracția specifică a substanței A; r_B - refracția specifică a substanței B; x - fracția molară a substanței A în soluție.

Din ecuația (3) deducem că

$$\frac{n_{A+B}^2 - 1}{n_{A+B}^2 + 2} \frac{1}{d_{A+B}} = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} \frac{x}{d_A} + \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} \frac{(1 - x)}{d_B} \quad (5)$$

unde: n_A , n_B , n_{A+B} – indicii de refracție ale substanțelor A, B și soluției; d_A , d_B , d_{A+B} – densitățile aceluiași substanțe; x – fracția molară a substanței A.

Densitățile se determină la aceeași temperatură la care se măsoară indicii de refracție.

Pentru determinarea structurii substanțelor solide conform ecuației (5), la început se calculează refracția specifică a substanței dizolvate care apoi se înmulțește cu masa molară și se obține refracția molară.

Pentru determinarea structurii unui gaz, refracția molară se poate calcula cu ecuația

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{3} \frac{M}{d} = \frac{2}{3} (n - 1) \frac{M}{d} \quad (6)$$

care rezultă din ecuația (1), considerând $n \approx 1$.

Ecuația (5) pentru gaze este de forma

$$\frac{n_{A+B} - 1}{d_{A+B}} = \frac{n_A - 1}{d_A} x + \frac{n_B - 1}{d_B} (1 - x) \quad (7)$$

Indicele de refracție se determină cu refractometre, care funcționează pe baza principiului măsurării exacte a modificării indicelui de refracție total la limita celor două medii: substanța studiată și prisma a cărei valoare a coeficientului de refracție este cunoscută.

Coeficientul de refracție al gazelor și lichidelor se poate determina cu interferometrul. Funcționarea interferometrului se bazează pe refracția dublu canal (Figura III.3.1).

Interferometrul este un dispozitiv optic, care divizează un fascicol de lumină în două fascicole, pe unul îl deplasează în fază, apoi cele două fascicole vor suferi un fenomen de interferență constructivă sau distructivă, în concordanță cu mărimea deplasării. În Figura III.3.1 este prezentată schema principiului de funcționare a acestui tip de modulator. Există o sursă S , care emite fascicule luminoase cu o înclinație θ față de direcția normală. Aceste fascicule vor urma un traseu (optical path) mai mare, datorită reflexiilor successive dintre două oglinzi parțial reflectoare. Se utilizează o lentilă convergentă care face ca aceste raze să sufere fenomenul de interferență evidențiat prin apariția franjelor de interferență pe un panou.

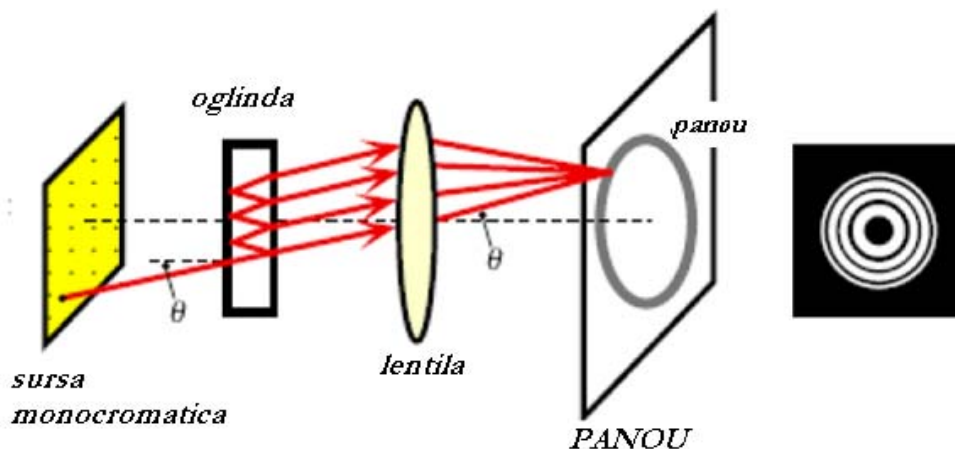
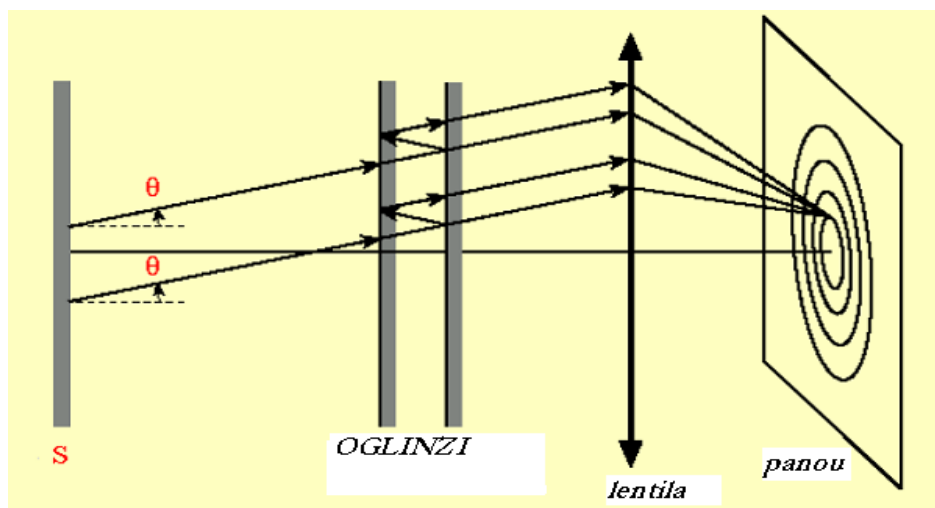


Figura III.3.1. Interferometrul Fabry-Pérot.

Condiția de interferență constructivă este $2d\cos\theta=m\lambda$, unde d este distanța dintre oglinzile parțial reflectoare. Relația dintre gradul de reflectanță și transmitanță al oglinzilor este dată de relația $R+T=1$, unde se neglijează coeficientul de absorbție al materialului dintre cele două oglinzi.

La o frecvență a luminii de ordinul $\approx 10^{15} \text{ Hz}$ ($\lambda = 450 - 750 \text{ nm}$) se produce doar polarizația electronică P_e care permite să se calculeze α atât pentru molecule nepolare cât și pentru cele polare.

S-a stabilit pe cale experimentală că refracția molară este aproximativ egală cu suma refracției atomilor, ionilor sau a legăturilor constituente. Deplasarea electronilor se modifică puțin (nesemnificativ) în funcție de temperatură și de starea de agregare. Ca urmare, aditivitatea refracției permite ca folosind refracțiile individuale ale atomilor, ionilor sau legăturilor (anexa 3) să se poată calcula aproximativ refracția moleculară și să se propună structura cea mai plauzibilă a compusului.

Indicele de refracție al substanțelor nepolare depinde foarte puțin de frecvență și din acest motiv ecuația (6) este valabilă pentru orice frecvență. De exemplu, $n^2 = 329$ ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) în timp ce $\varepsilon=327$. De aceea pentru determinarea aproximativă a refracției este suficient să se folosească indicele de refracție pentru radiația spectrului vizibil, pentru determinarea exactă este necesar să se recurgă la formula

$$n_x = n_\infty + a\lambda^2 \quad (8)$$

în care n_x este indicele de refracție la lungimea de undă λ , a este un coeficient empiric.

La substanțele polare $\varepsilon > n^2$. Pentru lungimea de undă la care $n^2 = 329$ ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$), $\varepsilon=78$. În plus, în această situație nu este permisă extrapolarea directă n_x conform formulei Cauchy potrivit căreia indicele de refracție al substanțelor polare se modifică adesea în funcție de frecvență.

Totuși, de obicei nu este necesară efectuarea unei asemenea extrapolări, astfel încât, proprietatea de bază a refracției, aditivitatea, să se conserve dacă indicii de refracție ai substanțelor polare și nepolare se măsoară la aceeași lungime de undă a luminii vizibile. Ca standard se alege linia galbenă a sodiului (notată simbolic cu D, pentru $\lambda_D = 589,3 \text{ nm}$). Toate datele, din tabele, de regulă sunt raportate la această lungime de undă.

Ca urmare pentru calculul refracției molare (în cm^3/mol) se folosește formula (7) în care n_∞ este înlocuit cu n_D

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (9)$$

De obicei indexul D nu figurează în formulă și ecuația (7) capătă forma (6).

În practică adesea se folosește *refracția specifică* r (cm^3/g), pentru 1 gram de substanță

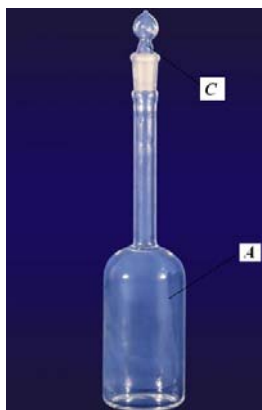
$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} \quad (10)$$

Ca și cea molară, refracția specifică are caracter aditiv: refracția amestecului este egală cu suma refracțiilor molare ale substanțelor care formează amestecul, amplificată cu fracțiunea gravimetrică de substanță, ceea ce permite o determinare a concentrației soluțiilor.

III.3.2. Lucrări practice

III.3.2.1. Măsurarea refracției specifice (molare) a lichidelor

Pentru determinarea refracției specifice (molare) este necesară determinarea densității și indicelui de refracție ale substanțelor studiate. Densitatea lichidului se determină cu picnometrul. Picnometrul este în principiu, un vas (flacon) de sticlă “A” de capacitate cunoscută, invariabilă și bine determinată.



Picnometrul.

- ✓ Este prevăzut cu un căpăcel “C” șlefuit care se închide ermetic.
- ✓ Pentru determinare se cântărește picnometrul gol, apoi cu 1cm^3 apă distilată. Se cântărește separat lichidul care urmează a fi studiat, apoi se introduce în picnometrul o cantitate de 1cm^3 .
- ✓ Picnometrul este folosit pentru a măsura volumul lichidului, prin următorul mod: -se cântărește mai înainte picnometrul gol, după care se măsoară picnometrul cu 1cm^3 de apă distilată, ca să se constate densitatea apei distilate la volumul de 1cm^3 , care va fi o referință pentru a cunoaște densitatea lichidului.
 - se umple picnometrul cu 1cm^3 apă distilată.
 - se introduce în picnometru lichidul studiat de 1cm^3 -se cântărește picnometrul cu lichidul în picnometru.
- ✓ Densitatea soluției/lichidului (în g/cm^3) se determină cu formula

$$\rho = \frac{g_2 - g_0}{g_1 - g_0} \rho_{H_2O}$$

unde g_0 , g_1 și g_2 sunt masele picnometrului uscat, a picnometrului cu apă și cu lichidul studiat, ρ_{H_2O} este densitatea apei la temperatura termostatului (g/cm^3).

Este recomandabil ca densitatea să se determine repetând de 3 ori experimentul sau folosind măsurătorile efectuate simultan cu 3 picnometre și calculând media aritmetică a valorilor obținute cu exactitate a primelor trei cifre după virgulă. Modificarea direcției de propagare a unei raze de lumină care trece dintr-un mediu în altul, la suprafața de separație dintre ele, se numește *refracție*.

Fenomenul de refracție al luminii constă în schimbarea direcției de propagare a unei raze luminoase când traversează suprafața de separație S dintre cele două medii transparente. Să considerăm o placă transparentă cu fețele plan paralele (dioptru plan) de grosime l , un obiect luminos A și un observator O (Figura III.3.2).

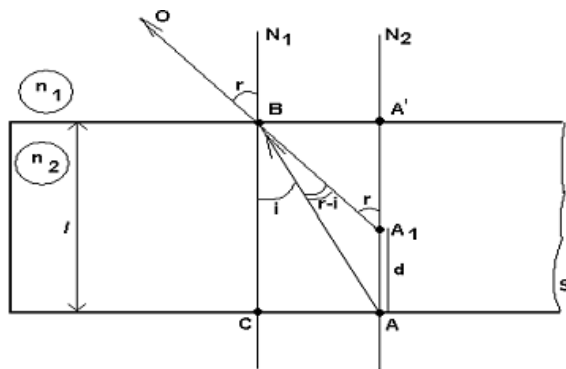


Figura III.3.2. Modelarea fenomenului de refracție.

O rază luminoasă AB ce pleacă de la obiectul A se va refracta în B, cu depărtare de normală, propagându-se în mediul cu indicele de refracție n_1 (aer) după raza BO. Imaginea punctului A va fi în A_1 , adică în punctul de intersecție a prelungirii razei OB și razei AA', dusă după normala N_2 , în punctul A, la suprafața AC. Aplicând teorema sinusurilor în ΔABA_1 obținem

$$\frac{d}{\sin(r-i)} = \frac{AB}{\sin(\pi-r)}$$

Din ΔABC rezultă

$$AB = l / \cos i$$

Din relațiile de mai sus se obține expresia

$$\frac{d}{\sin(r-i)} = \frac{l}{\sin r \cos i}$$

Pentru unghiuri mici ($i \approx r \approx 0$; $\cos i \approx \cos r = 1$) și ținând seama de legea refracției

$$\boxed{n_2 \sin i = n_1 \sin r}$$

obținem

$$\frac{d}{l} = 1 - \frac{n_1}{n_2}$$

Mediul cu indicele de refracție n_1 fiind aer ($n_1 = 1$), atunci indicele de refracție relativ al mediului transparent este $n = \frac{n_2}{n_1} = n_2$, și se va obține relația

$$n = \frac{l}{l-d}$$

Vom considera două medii A și B, mediul A (de exemplu sticla), este mai densă optic decât mediul B (lichidul).

Schimbarea direcției are loc conform legii refracției

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{n_2}{n_1}$$

în care i este unghiul de incidență (format de raza incidentă cu normala la suprafața de separație) (Figura III.3.3), r este unghiul de refracție (format de raza refractată cu normala la suprafața de separație), n_1 este indicele de refracție al mediului 1 (din care vine raza), iar n_2 este indicele de refracție al mediului al doilea (în care trece raza). Se observă că dacă indicele de refracție al mediului din care vine raza de lumină este mai mare decât cel al mediului al doilea, atunci unghiul de refracție este mai mare decât cel de incidență și se spune că raza refractată se îndepărtează de normală.

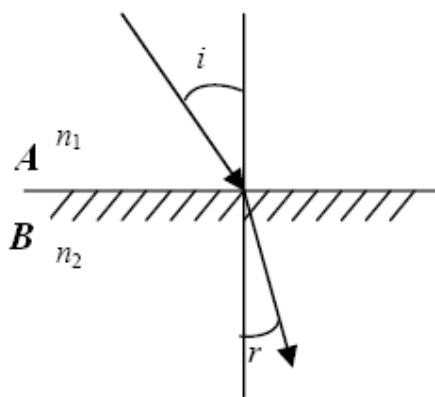


Figura III.3.3. Refracția între mediile A și B.

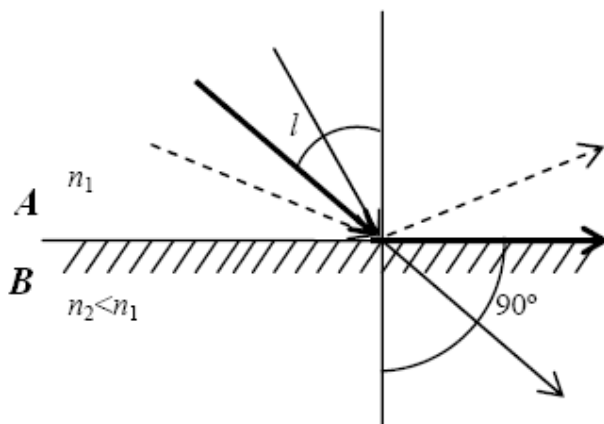


Figura III.3.4. Refracția dacă $n_2 < n_1$.

Mărind unghiul de incidență, unghiul de refracție crește, iar pentru un anumit unghi de incidență, denumit *unghi limită* l , când unghiul de refracție atinge

valoarea de 90° , raza refractată se propagă paralel cu suprafața de separație (Figura III.3.4). Se obține ușor valoarea unghiului limită pentru două medii date

$$\sin l = \frac{n_2}{n_1}$$

Atunci când unghiul de incidență (i) devine mai mare decât unghiul limită (l), raza de lumină nu mai trece în mediul B și se spune că are loc reflexia totală (internă) a luminii. Fenomenul reflexiei totale are numeroase aplicații, între care una marcantă este fibra optică. În continuare se descrie utilizarea sa pentru măsurarea indicelui de refracție al unui lichid cu *refractometrul Abbé* (pe lângă refractometrul *Abbé* se mai folosește și refractometrul *Pulfrich*).

Refractometrul Abbé se folosește în cazul lichidelor transparente. Principala piesă a acestuia este o prismă (A) de sticlă al cărei indice de refracție n' este cunoscut. Lichidul, al cărui indice de refracție n urmează a fi măsurat, se pipetează pe suprafața prisme (B), opacă și zgrunțuroasă, care nu permite scurgerea lichidului. O rază de lumină (de obicei radiația galbenă emisă de sodiu, Na) trimisă tangent la suprafața de separație lichid-prismă, se va refracta sub unghiul limită (l) (deoarece $n < n'$) și va părăsi prisma sub unghiul i . Această rază emergentă poate fi reperată cu ajutorul unei lunete (O) (vezi Figura III.3.5).

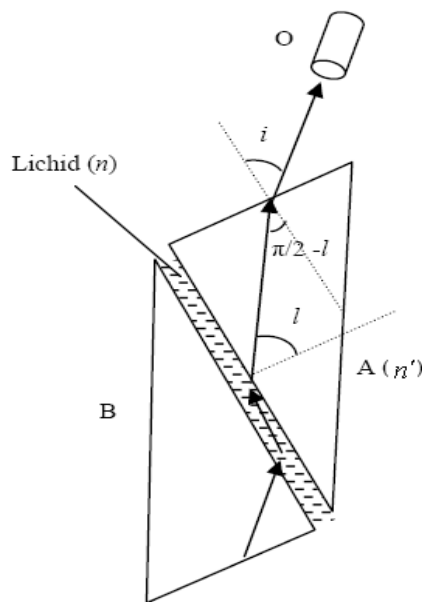


Figura III.3.5. Stânga: refractometru Abbé; dreapta: mersul razei de lumină într-un refractometru Abbé.

La intrarea în prisma A, legea refracției se scrie

$$\frac{\sin l}{\sin \frac{\pi}{2}} = \frac{n}{n'}$$

iar la ieșire

$$\frac{\sin i}{\sin(\frac{\pi}{2} - l)} = n'$$

(pentru aer, indicele de refracție este egal cu 1). Din cele două relații se deduce legătura dintre indicele de refracție al lichidului analizat n , indicele prisme n' și unghiul i sub care se vizează raza emergentă

$$n = \sqrt{(n')^2 - \sin^2 i}$$

Cunoscând unghiul i se poate calcula valoarea lui n . În practică, la refractometrul Abbé, indicele n se citește direct pe o scară gradată S.

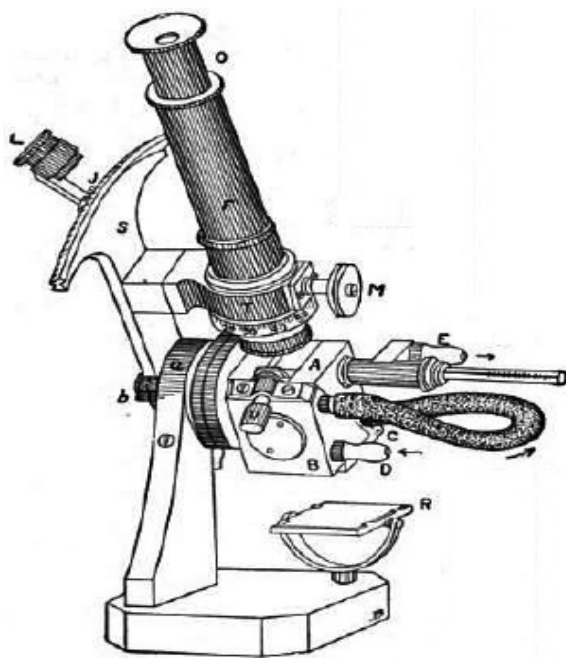


Figura III.3.6. Componentele refractometrului Abbé.

La refractometrul Abbé luneta (O) de observație este fixă. Se poate, în schimb, roti blocul de prisme până ce în lunetă se poate vedea o linie de separație netă

lumină-întuneric. Obținerea unei limite nete de demarcație se realizează cu ajutorul unui compensator de dispersie T, aflat la partea inferioară a lunetei. Acesta are rolul de a reuni fascicolul de raze colorate, dispersate de prismă, într-o rază albă, a cărei direcție coincide cu direcția razei limită galbenă. De aceea, indicele de refracție al lichidului, care se citește printr-o lupă L, direct pe o scară în formă de sector circular S, corespunde indicelui de refracție pentru lumina galbenă a unei lămpi de sodiu. O particularitate importantă a refractometrului Abbé este faptul că permite folosirea luminii albe, reflectată de o oglindă aflată sub blocul prismelor.

Modul de lucru

1. Se identifică componentele refractometrului.
2. Se desfac cele două prisme (A și B) prin rotirea gheareii care le unește. Se curăță prisma cu vată și alcool, apoi se pipetează 1-2 picături din lichidul analizat, după care se reunesc cele două prisme.
3. Se rotește butonul M al compensatorului de dispersie T până ce apare în lunetă o delimitare netă lumină-întuneric.
4. Prin rotirea butonului alidadei J, se aduce linia de separare lumină-întuneric la intersecția reperelor din lunetă. În această situație se citește prin lupa existentă L, direct, indicele de refracție al lichidului pentru temperatura ambiantă. Pentru fiecare lichid analizat se fac mai multe măsurători calculându-se eroarea de determinare.

Pentru măsurători se poate folosi refractometrul etalonat pentru determinarea concentrației soluțiilor apoase de zahăr (zaharimetru). Acest refractometru se deosebește prin aceea că prismele pentru măsurare sunt fixe, iar luneta de luminozitate este transferată pe scala indicilor de refracție și se poate deplasa pe aceasta. La măsurare indicatorul este cuplat (3 lunete sau o cruce) cu luneta de luminozitate și se citește indicele de refracție. Pe scala refractometrului sunt marcate și corespondența indicilor de refracție cu procente de masă ale zahărului.

În *refractometrul Pulfrich* lichidul studiat se introduce în cuvetă, lipită de prisma refractometrului. În *refractometrul Abbé* se introduc câteva picături în spațiul dintre cele două prisme. În acest scop se ridică prisma superioară și se rotește cu precauție până ce se aduc la același nivel ambele prisme și cu mare grijă se șterg cu vată înmuiată (sau cu o cârpă de lână moale) cu lichidul de studiat și apoi cuveta uscată. Apoi, prisma superioară se coboară și după aceea, printr-un orificiu lateral, se introduc câteva picături din lichidul de studiat.

În continuare rotind prismele se aduce limita de luminozitate (se aduce linia de separare lumină-întuneric la intersecția reperelor din lunetă). Se citește prin lupa

existentă L , direct, indicele de refracție al lichidului pentru temperatura ambiantă.

Este necesar să se facă trei determinări și să se ia media aritmetică a acestora. Se calculează refracția specifică (molară) folosind valorile n și ρ . În Anexa 4 se dau valorile raportului $n^2 - 1 / n^2 + 2$.

III.3.2.2. Determinarea compoziției soluției din refracțiile specifice ale soluției și ale substanțelor componente

Utilizând refracțiile specifice ale substanțelor pure și a soluției (r_1 , r_2 respectiv $r_{1,2}$) se poate scrie

$$r_{1,2} = xr_1 + (1 - x)r_2$$

x – fiind fracțiunea masică a primului component.

Refracția molară a soluției se determină cu ecuația

$$\boxed{\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}}$$

Refracțiile specifice ale componentelor amestecului sunt calculabile satisfăcător cu ajutorul refracțiilor atomice și momentelor de legătură (Anexele 4 și 5)

III.3.2.3. Determinarea formulei structurale posibile pentru o substanță organică

După determinarea refracției specifice a lichidului organic, în modul descris anterior, știind masa molară a substanței și compoziția elementară, urmează să se găsească formula empirică a substanței și să se reprezinte structurile posibile. Apoi, pe baza comparării valorii calculate a R_M cu valoarea experimentală, se alege formula structurală cea mai probabilă pentru lichidul studiat.

III.3.2.4. Calculul erorilor

Pentru evaluarea erorilor comise la determinarea refracției a se vedea Tema III.1 din acest capitol. Eroarea de determinare a concentrației soluțiilor

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta r_{1,2} + \Delta r_2}{r_{1,2} - r_2} + \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{r_1 - r_2}$$

unde $\Delta r_{1,2}, \Delta r_1, \Delta r_2$ sunt erorile absolute de măsurare a refracțiilor specifice pentru soluție și pentru substanțele pure. Din formulă rezultă că eroarea crește puternic când valorile $r_{1,2}$ și r_2 sunt apropiate.

III.3.2.5. Temele lucrării

1. Să se determine refracția molară a amestecului dat și pe baza compoziției acestuia refracțiile molare ale componentelor amestecului.
2. Să se determine refracția specifică a unui electrolit în soluție.
3. Să se determine refracția molară a unui lichid organic și să se compare valoarea obținută cu valoarea calculată.
4. Să se determine structura lichidului organic.

III.3.2.6. Prezentarea rezultatelor

Temperatura:

Densitatea apei la ...°C:

Determinarea densității:

- masa picnometrului uscat g_0 (g)
- masa picnometrului cu apă g_1 (g)

- ✓ valoarea 1:
- ✓ valoarea 2:
- ✓ valoarea 3:

Se calculează media:

- masa picnometrului în soluție g_2 (g)

- ✓ valoarea 1:
- ✓ valoarea 2:
- ✓ valoarea 3:

Se calculează media:

Densitatea ρ (g/cm³):

Determinarea indicelui de refracție n :

Refracția specifică a componentelor (g/cm³)

- ✓ valoarea 1:
- ✓ valoarea 2:
- ✓ valoarea 3:

Se calculează media:

Compoziția amestecului
Calculul erorilor

III.3.3. Determinarea dependenței indicelui de refracție de temperatură și de lungimea de undă a substanței

În această lucrare experimentală se vor determina indicii de refracție a unui lichid la trei-patru temperaturi la radiația liniei D din spectrul vaporilor de sodiu la temperatură constantă și la câteva lungimi de undă ale luminii.

- ✓ Se va stabili o temperatură minimă cu ajutorul unui termometru calibrat și termostat;
- ✓ Se pipetează cu atenție lichidul (pentru a evita zgârierea și o grosime neuniformă a peliculei interpuse) pe suprafața prisme refractometrului și se măsoară apoi indicii de refracție în timp ce temperatura termometrului cuplat la refractometru se menține constantă un timp îndelungat;
- ✓ Se trasează graficul dependenței indicelui de refracție de temperatură pe baza datelor experimentale obținute;
- ✓ Se determină indicii de refracție al lichidului;
- ✓ Se stabilește o anumită temperatură pentru termometrul din ultratermostat;
- ✓ Se conectează lampa de hidrogen și se măsoară indicii de refracție la iluminarea substanței cu linia roșie din spectrul de radiație la $\lambda = 656,3 \text{ nm}$;
- ✓ Se conectează lampa de sodiu și se măsoară indicii de refracție pentru același lichid la iluminarea substanței cu radiația corespunzând liniei din spectrul vaporilor de sodiu studiate, la $\lambda = 589,3 \text{ nm}$.

Se conectează lampa de mercur și se măsoară indicii de refracție la lungimi de undă ale lămpii de mercur $\lambda = 546,8$ și $\lambda = 435,8 \text{ nm}$, corespunzând liniilor verde și albastră. Pe baza datelor se trasează graficul dependenței indicelui de refracție a substanței de lungimea de undă.

III.3.4. Determinarea concentrației unei substanțe dizolvate din indicii de refracție al soluției

- ✓ Se prepară 5-6 soluții diluate cu concentrații standard determinate ale substanței dizolvate pentru soluții studiate;
- ✓ Se măsoară indicii de refracție pentru toate soluțiile;
- ✓ Se trasează graficul dependenței indicelui de refracție de concentrație, folosind metoda celor mai mici pătrate;
- ✓ Se stabilește caracterul dependenței obținute.

III.3.5. Determinarea refracției molare și a structurii unei molecule

- ✓ Se măsoară indicele de refracție al substanței lichide;
- ✓ Se măsoară densitatea substanței la aceeași temperatură;
- ✓ Se calculează refracția molară cu ecuația

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

- ✓ Se „construiesc” toate formulele de structură posibile, pe baza formulei empirice;
- ✓ Se calculează refracțiile molare ale tuturor structurilor posibile pentru substanță cu ecuația

$$R_M = \sum m_i R_{at} + \sum m_i R + \sum m_i R_{leg. multiple}$$

- ✓ Se compară valorile refracțiilor obținute experimental cu cele calculate și se trag concluzii privind formulele structurale cele mai plauzibile pentru substanța studiată.

III.3.6. Studiul caracterului refracției molare a substanței

- ✓ Se determină indicele de refracției al substanței la 5-6 temperaturi;
- ✓ Se determină densitatea aceleiași substanțe la aceeași temperatură la care au fost mășurați indicii de refracție;
- ✓ Se calculează refracția molară a substanței la cele 5-6 temperaturi;
- ✓ Se formulează concluziile referitoare la dependența polarizației molare de temperatură.

III.3.7. Determinarea refracției molare a unei substanțe cu ajutorul refracției specifice

- ✓ Se măsoară indicii de refracție ai solventului și ai soluției substanței studiate (de concentrație cunoscută);
- ✓ Se măsoară densitățile solventului și soluției la aceeași temperatură la care au fost mășurați indicii de refracție;
- ✓ Se calculează refracția specifică a substanței folosind ecuația

$$\frac{n_{A+B}^2 - 1}{n_{A+B}^2 + 2} \frac{1}{d_{A+B}} = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} \frac{x}{d_A} + \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} \frac{(1-x)}{d_B}$$

- și refracția molară a substanței dizolvate;
- ✓ Se compară valoarea refracției molare obținută experimental cu aceea calculată utilizând ecuația

$$R_M = \sum m_i R_{at} + \sum m_i R + \sum m_i R_{leg. multiple}$$

III.3.8. Analiza interferometrică a unei soluții care conține impurități

- ✓ Se prepară 5-6 soluții cu concentrații cunoscute de impurități;
- ✓ Se înregistrează indicațiile scalei interferometrului pentru fiecare soluție;
- ✓ Se construiește graficul dependenței citirilor, făcute cu interferometrul, de concentrația substanței dizolvate, folosind metoda celor mai mici pătrate;
- ✓ Se determină concentrația soluției de control cu ajutorul graficului de etalonare.

III.3.9. Analiza interferometrică a unui amestec gazos

- ✓ Se pregătește amestecul gazos ce va fi studiat (vezi descrierea funcționării interferometrului);
- ✓ Se umple cu gaz cuva interferometrului și se notează indicația de pe scala interferometrului;
- ✓ Se repetă măsurarea pentru 3-4 amestecuri gazoase;
- ✓ Se trasează graficul dependenței valorilor de la interferometru de concentrația amestecului gazos;
- ✓ Se formulează concluzia despre caracterul dependenței obținute.

III.4: Momentul de Dipol al Moleculor

III.4.1. Considerații generale

Momentul de dipol este principala caracteristică vectorială a dipolului, numeric egală cu produsul dintre centrele de sarcină ale dipolului și distanța dintre centre. Momentul dipol al moleculelor complexe este reprezentat de suma vectorilor momentelor dipol ale grupelor din care este constituită respectiva moleculă.

Pentru evaluarea momentului dipolar este necesar să se stabilească experimental dependența polarizației de temperatură

$$P = A + B \frac{1}{T} \quad (1)$$

unde

$$A = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_e + \alpha_a)$$

$$B = \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{3k}$$

Ecuția (1) este ecuația unei drepte într-un sistem de coordonate (P, 1/T). Pentru determinarea polarizației se măsoară constanta dielectrică ϵ , și densitatea substanței studiate la diferite temperaturi. Pe baza valorilor obținute se trasează graficul dependenței $P = f(1/T)$. Din tangenta unghiului pantei dreptei reprezentată, se calculează valoarea lui B. Momentul dipol se calculează astfel

$$\mu = \sqrt{\frac{9Bk}{4\pi N_A}} = 0,0127 \cdot 10^{-23} \sqrt{B} \quad (2)$$

Ponderea polarizației atomice este foarte mică și reprezintă foarte puțin, circa 5-8% din polarizația molară, motiv pentru care se neglijează; se poate determina momentul dipol prin aproximația ecuației (1) în care coeficientul $A=R_M$ și pentru aceasta ϵ , n , d se măsoară la aceeași temperatură. În consecință

$$B = (P - R_M)T$$

$$\mu = 0,0127 \cdot 10^{-23} \sqrt{(P - R_M)T} \quad (3)$$

Pentru un calcul mai exact al momentului dipol este necesară determinarea polarizației, în special pentru moleculele polare, în soluții diluate. Aceasta exclude interacțiunile dintre dipoli la moleculele polare. În acest caz este recomandabilă utilizarea polarizațiilor specifice

$$\frac{\varepsilon_{A+B} - 1}{\varepsilon_{A+B} + 2} \frac{1}{d_{A+B}} = \frac{\varepsilon_A - 1}{\varepsilon_A + 2} \frac{x}{d_A} + \frac{\varepsilon_B - 1}{\varepsilon_B + 2} \frac{(1-x)}{d_B} \quad (4)$$

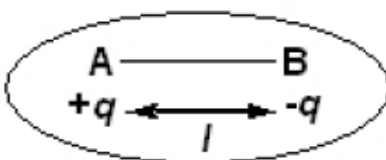
unde $\varepsilon_A, \varepsilon_B, \varepsilon_{A+B}$ sunt constantele dielectrice ale substanțelor A, B și soluției; d_A, d_B, d_{A+B} sunt densitățile substanțelor A, B și soluției; x este fracția molară a substanței A în soluție. Densitatea substanțelor și a soluțiilor a fost determinată la aceeași temperatură la care au fost determinate constantele dielectrice.

Mărimile $\frac{\varepsilon_{A+B} - 1}{\varepsilon_{A+B} + 2} \frac{1}{d_{A+B}}$ și $\frac{\varepsilon_B - 1}{\varepsilon_B + 2} \frac{(1-x)}{d_B}$ se determină experimental, iar

$\frac{\varepsilon_A - 1}{\varepsilon_A + 2} \frac{x}{d_A}$ se calculează pentru o valoare cunoscută a lui x din ecuația (4). În acest mod se determină polarizația specifică.

Momentul de dipol este o constantă esențială pentru caracterizarea unei molecule polare. Conform definiției, momentul dipol este produsul vectorial dintre sarcina q și distanța dintre sarcinile opuse l , și relația este

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l}$$



Vectorul este orientat de la sarcina negativă spre cea pozitivă. Dacă molecula este formată din mai mulți atomi, atunci momentul dipol este suma vectorială

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \cdot \vec{l}_i \quad (5)$$

Deoarece suma sarcinilor dintr-o moleculă este egală cu zero, dipolmomentul nu depinde de alegerea originilor coordonatelor la calculul vectorului sumă. În fizică se preferă exprimarea dipolmomentului în unități Debye

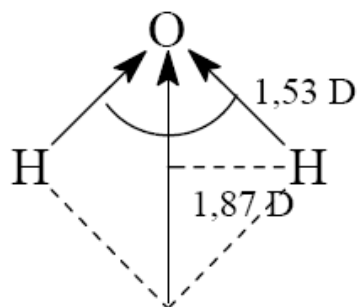
$$(D): \quad 1D = 10^{-10} (u.e.s.) \cdot 10^{-8} cm = 10^{-18} u.e.s.$$

$$1D = 3,336 \cdot 10^{-30} C \cdot m$$

- ✓ 10^{-10} u.e.s. = ordinul de mărime al sarcinilor electrice a elementelor chimice
- ✓ 10^{-8} cm = ordinul de mărime al distanței interatomice (lungimii legăturii)

Studiul moleculelor polare a arătat că fiecare moleculă se poate caracteriza printr-un moment propriu. În consecință momentul dipol al unei molecule complexe poate fi calculat ca sumă a vectorilor momentelor de legătură. Comparând valorile calculate ale momentelor dipol, obținute pentru diferite structuri posibile ale substanțelor studiate, cu valorile experimentale ale momentului dipol se poate trage o concluzie despre structura moleculei. De exemplu, moleculele liniare, cum ar fi CO_2 , se caracterizează prin aceea că momentul dipol al acestora este zero. Dimpotrivă, faptul că momentul dipol al apei este diferit de zero ($\mu^0 = 1,84D$) sunt dovezi despre structura neliniară a moleculei de apă: unghiul dintre legăturile O-H calculat pe baza comparării valorii μ al acesteia cu momentul legăturii O-H, a fost găsit egal cu $104,5^\circ$ și coincide cu valoarea acestui unghi obținut prin alte metode.

$$\mu_{OH} = \frac{1,87}{2 \cos \frac{104,5}{2}} = 1,53 D$$



La calcul momentelor dipol ale moleculelor organice complexe prin schema vectorială se presupune folosirea nu a momentelor legăturilor izolate, ci momentele unor grupe desemnate, determinante și caracteristice ale vectorului momentului dipol al moleculei care conțin una sau alta dintre grupele de atomi (substituenți) X, legate de radicali precum fenil C_6H_5- , sau metil CH_3- . Momentului dipol al grupei i se atribuie semnul plus dacă polul pozitiv al dipolului moleculei C_6H_5X (sau CH_3X) se găsește la substituentul X, legat de radicalul fenil sau metil (substituenți electrodonori $-CH_3$, CH_3O- , $-NR_2$, etc.), dimpotrivă grupele care au centre de sarcină negativă se caracterizează prin valoarea negativă a momentului grupei (substituent electroacceptor, exemplu $-Cl$, $-Br$, $-NH_2$, etc.)

Calculul dipolilor moleculelor care conțin doi substituenți X_1 și X_2 se face utilizând relația

$$\mu_0 = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \varphi} \quad (6)$$

cu μ_1, μ_2 – momentele de grup ale substituenților; θ – unghiul dintre vectorul momentului substituentului grupe și direcția legăturii cu atomul de carbon vecin; φ – unghiul dintre direcțiile legăturilor substanțelor, C- X_1 și C- X_2 .

În seria derivaților benzenului valoarea unghiului φ se determină considerând dispunerea substituenților în pozițiile orto, meta, para la 60° , 120° , 180° . În seria alifatică valoarea unghiurilor dintre legături depinde de tipul de hibridizare al atomului de carbon (de exemplu, pentru derivații metanului acest unghi este apropiat de $109^\circ 5'$, unghi caracteristic moleculelor tetraedrice).

Valorile momentelor grupelor unor substituenți în concordanță cu unghiurile indicate sunt date în Anexa 5.

Moleculele heteronucleare cu *structuri simetrice* (CH_4 , CCl_4 , CS_2 , etc.) au momentul de dipol nul ($\mu = 0 \text{ D}$), deci sunt considerate apolare (momentele de dipol ale legăturilor sunt egale în valoare absolută dar se anulează la compunerea vectorială, vectorii având sensuri opuse):

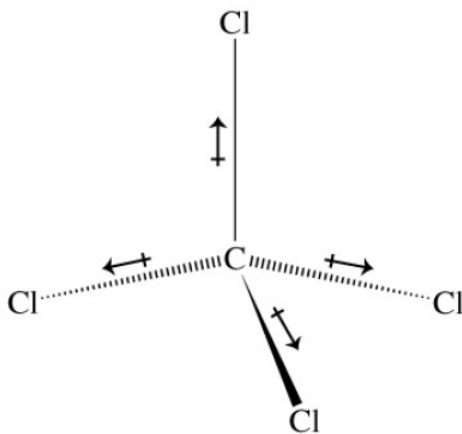
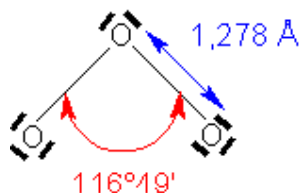


Figura III.4.1. Momentul dipol nul-tetraclorura de carbon.

Deși este formată din același tip de atomi, molecula de ozon, O_3 este o moleculă polară ($\mu = 0,49 \text{ D}$) din cauza structurii unghiulare (hibridizarea sp^2 cu o pereche de electroni neparticipanți a atomului de O central):



În moleculele nepolare, sub acțiunea unui câmp electric extern, sarcina electrică se poate deplasa instantaneu pentru scurt timp spre unul din atomi, determinând apariția unui *moment de dipol indus*, care dispare la anularea acțiunii câmpului extern.

Calculul deosebit de simplu se obține în cazul în care benzenului disubstituit cu același substituent:

$$\mu_{orto} = \sqrt{3}\mu_X \quad (7a)$$

$$\mu_{meta} = \mu_X \quad (7b)$$

$$\mu_{para} = 0 \quad (7c)$$

Așa cum deja s-a amintit folosirea metodei geometrice de calcul vectorial a momentului dipol (μ), în comparație cu determinarea lui experimentală, este o importantă metodă de a stabili structura moleculelor complexe.

Momentele de dipol pot fi măsurate prin câteva metode. O mare parte din metodele folosite în prezent sunt acelea ce se bazează pe interacțiunea cu un câmp electromagnetic de înaltă frecvență și anume metodele: metoda Stark, metoda fasciculelor moleculare, a rezonanței electrice, spectroscopia IR.

La baza metodei Stark stă fenomenul de scindare a nivelelor energetice de rotație sub influența câmpului electric exterior (efectul Stark). Valoarea acestei scindări este cu atât mai mare cu cât polaritatea moleculelor substanței studiate este mai mare. Avantajul acestei metode constă în precizia sa înaltă și lipsa de sensibilitate față de existența impurităților în substanța studiată. Metoda Stark se folosește pentru studiul moleculelor liniare și al moleculelor de tipul CHX_3 , CH_3X .

Metoda fasciculelor moleculare se bazează pe interacțiunea fasciculului molecular care se formează prin evaporarea substanței studiate cu un câmp electric de înaltă frecvență. Câmpul electric influențează direct momentul dipol al substanței. Metoda nu are precizie mare.

Metoda rezonanței electrice, reprezintă în sine o variantă modificată a metodei fasciculului molecular, constă din interacțiunea unui câmp electromagnetic variabil la traiectoria fasciculului molecular în sisteme de câmpuri electrice neuniforme. Modificând frecvența câmpului variabil și înregistrând frecvența fasciculului molecular care cade pe detector, se determină frecvența la care corespunde cea mai mare intensitate a interacțiunii dintre substanța studiată și câmpul de frecvență respectivă.

Această frecvență este direct dependentă de momentul dipol al substanței studiate. Metoda prezintă o înaltă precizie dar este valabilă doar pentru moleculele liniare.

Toate metodele descrise au un neajuns comun, determinat de necesitatea trecerii substanței studiate în stare gazoasă. Această condiționare limitează domeniul lor de aplicare. Metoda de măsurare a momentului dipol, bazată pe studiul spectrelor IR, valorifică interacțiunea care există între intensitatea benzilor spectrului IR, determinat pentru o anumită moleculă și momentul dipol al legăturii. Această metodă permite să se determine direct momentul dipol al moleculelor diatomice, iar în cazul moleculelor poliatomice să caracterizeze dipol momentele legăturilor separate și ale grupărilor de atomi.

O largă aplicabilitate au metodele Debye, bazate pe măsurarea constantei dielectrice statice a substanțelor în stare gazoasă și în soluții ale substanțelor polare în solvenți nepolari.

III.4.2. Determinarea momentului de dipol în funcție de dependența polarizației substanțelor gazoase cu temperatura

Reprezentând ecuația Debye (1) în coordonatele ($1/T$, P) se obține o dreaptă (Figura III.4.2). Panta dreptei este $\operatorname{tg} \alpha = B$.

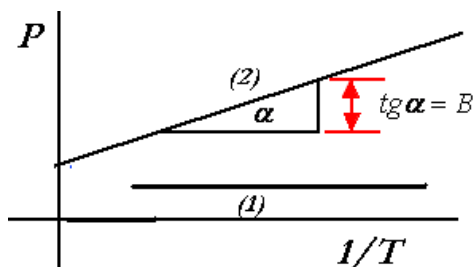


Figura III.4.2. *Dependența polarizației de inversul temperaturii pentru moleculele polare (1) și nepolare (2).*

Analitic, B se poate calcula de asemenea din două valori P_1 și P_2 la temperaturile T_1 și T_2

$$B = \frac{\Delta P}{\Delta(1/T)} = \frac{(P_1 - P_2)T_1T_2}{T_2 - T_1} \quad (8)$$

Astfel, măsurând permitivitatea dielectrică și densitatea substanței la câteva temperaturi, se poate determina B și să se calculeze momentul dipol cu ecuația (2). Această metodă se folosește doar pentru determinarea momentelor dipolare la gaze, deoarece conform ecuației Debye se presupune că, în absența câmpului electric, moleculele se orientează haotic.

III.4.3. Determinarea momentului de dipol în soluții diluate

Interacțiunile intermoleculare existente în soluție conduc la faptul că în acest fel se produce o orientare determinată în dispunerea particulelor substanței dizolvate. De aceea, ipoteza despre dispoziția haotică a particulelor care stă la baza teoriei Debye, nu este aplicabilă la soluții. Totuși și în acest caz la măsurarea momentelor dipol pot fi obținute rezultate complet satisfăcătoare, dacă este făcută extrapolarea valorilor experimentale ale polarizației substanței dizolvate la diluție infinită, deoarece astfel se evită interacțiunea dintre moleculele studiate.

Pentru asemenea determinări în calitate de solvent se folosește: benzen, hexan, CCl_4 , etc. Consecința a aditivității polarizației unei soluții, avem

$$P = x_1P_1 + x_2P_2 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_1x_1 + M_2x_2}{\rho} \quad (9)$$

în care: P_1, P_2 – polarizațiile; x_1, x_2 – fracțiile molare; M_1, M_2 – masele molare ale solventului și solvatului.

Ținând cont că $x_1 = 1 - x_2$

$$\Rightarrow P_2 = \frac{P - P_1}{x_2} + P_1$$

Măsurând permitivitatea dielectrică a soluției și solventului și densitățile lor, se calculează P și P_1 .

Ținând cont că polarizația solventului nu se modifică prin introducerea substanței dizolvate (o aproximație admisă) se obține polarizația căutată P_2 corespunzând fracției molar x_2 . Asemenea măsurători și calcule se efectuează pentru soluții având diferite fracții molare ale solvatului. De obicei pentru studiu se iau 4-6 soluții cu concentrații în domeniul $0,001 \leq x_2 \leq 0,1$. Datele experimentale obținute se extrapolează pentru diluție infinită, găsindu-se $P_{2\infty}$, neafectată de influența interacției dintre moleculele polare ale substanței dizolvate.

Cu ajutorul valorii $P_{2\infty}$ astfel determinată, valoarea momentului dipol se obține ținând cont de următoarea interpretare. În primul rând, coeficientul A, primul termen al ecuației Debye, reprezintă polarizația de deformare care include polarizațiile electronică (P_e) și cea atomică (P_a) și se poate scrie că

$$P_{2\infty} = P_e + \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT} \quad (10)$$

Înlocuind polarizația electronică cu refracția, precum și măsurile constantelor prin valorile lor, se obține următoarea formulă de calcul al momentului de dipol

$$\boxed{\mu_0 = 0,0128 \sqrt{(P_{2\infty} - R_D)T}} \quad (11)$$

Refracția (R_D) se determină experimental sau se calculează folosind valorile tabelate ale refracțiilor atomice.

Utilizând această metodă exactitatea determinării momentelor dipol este relativ nu foarte precisă, deoarece nu ține cont de efectul polarizației solventului și de polarizația atomică.

Eroarea în determinarea lui $P_{2\infty}$ este corelată de polarizația solventului, poate ajunge 10%, ceea ce conduce la diminuarea valorii lui $P_{2\infty}$. Ca urmare, neglijarea mărimii P_a nu afectează mult determinarea măsurării, deoarece ea este mai mare decât eroarea asupra efectului polarizației solventului și are un semn opus.

Eroarea existentă conduce extrapolarea lui P_2 la o însumare continuă spre infinit, deoarece dependența acestei mărimi de fracția molară a solvatului nu este liniară.

Cea mai bună metodă de acest tip este *metoda Hendstrand* la baza căreia este ipoteza despre dependența liniară a permitivității dielectrice și a densităților soluțiilor foarte diluate de fracția molară a substanței dizolvate

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + ax_2; \quad \rho = \rho_1 + bx_2$$

a și b fiind coeficienții unghiulari ai dreptelor respective.

Ținând cont de această relație și de expresia pentru polarizația solventului pur și a soluției, relația pentru P_2 la diluție infinită ($P_{2\infty}$) devine

$$P_{2\infty} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{M_1}{\rho_1} \frac{3\varepsilon_1\alpha - \beta(\varepsilon_1 - 1)(\varepsilon_2 + 2)}{(\varepsilon_1 + 2)^2}; \quad \alpha = \frac{a}{\varepsilon_1} \text{ iar } \beta = \frac{b}{\rho_1}$$

Această formulă a lui Hendstrand permite să se determine polarizația $P_{2\infty}$ necesară pentru calculul momentului de dipol pe baza valorilor ε și ρ a două soluții. În acest fel crește exactitatea determinării. Calculul momentului de dipol se face folosind relația

$$\mu_0 = 0,0128\sqrt{(P_{2\infty} - R_D)T}$$

III.4.4. Lucrări practice

III.4.4.1. Determinarea momentului de dipol pe baza extrapolării grafice la diluție infinită a polarizației moleculare a soluției substanței polare

Se prepară soluții de concentrații stabilite ale substanței studiate în benzen (sau alți solvenți nepolari, hexan, tetracolorometan, etc.), amestecând cantități cântărite de solvat și solvent. În acest scop se introduc cu ajutorul pipetei, în balon cotate cu dop, volumul necesar de solvent, se cântărește balonul, se adaugă cantitatea necesară de substanțe dizolvate și se cântărește din nou.

Seria de soluții ale substanței dizolvate se pregătește făcând calculele în așa fel încât concentrațiile x_2 să fie între 0,0001-0,100.

Calculul cantității substanței dizolvate se efectuează cu formula

$$g_2 = \frac{g_1 M_2 x_2}{M_1 x_1}$$

unde: g_1, g_2 – masele; x_1, x_2 – fracțiile molare; M_1, M_2 – masele molare pentru solvent și solvat. De obicei $g_1=20-30$ g. Valorile exacte ale fracțiilor molare se calculează cu ajutorul valorilor g_1 și g_2 . Valorile obținute pentru fracția molară a solvatului nu trebuie să difere cu mai mult de 5% față de cele fixate.

În continuare se determină permitivitatea dielectrică și densitatea în modul descris anterior.

Exemplu de calcul pentru momentul de dipol al benzenului la 20°C

Fracția molară benzen x_1	Fracția molară nitrobenzen x_2	Densitatea soluțiilor (g/cm^3)	Constanta dielectrică ϵ	Indicele de refracție n_D	Refracția R_D
1,000	0,0000	0,8740	2,27	-	-
0,9680	0,0320	0,8852	2,98	-	-
0,9290	0,0710	0,9053	3,86	-	-
0,8968	0,1832	0,9141	4,64	-	-
0,0000	1,0000	1,1990	36,9	1,550	32,5

$$\text{a. } P_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} = \frac{2,27 - 1}{2,27 + 2} \cdot \frac{78,11}{0,8740} = 26,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{b. } P' = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} = \frac{2,98 - 1}{2,98 + 2} \cdot \frac{0,968 \cdot 78,11 + 0,032 \cdot 123,1}{0,8852}$$

$$P' = 35,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$P'' = \frac{3,86 - 1}{3,86 + 2} \cdot \frac{0,929 \cdot 78,11 + 0,071 \cdot 123,1}{0,9013} = 44,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$P''' = \frac{4,64 - 1}{4,64 + 2} \cdot \frac{0,8968 \cdot 78,11 + 0,1032 \cdot 123,1}{0,9141} = 49,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{c. } P_2' = \frac{P - P_1}{x_2} + P_1 = \frac{35,7 - 26,6}{0,032} + 26,6 = 311 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$P_2'' = \frac{P - P_1}{x_2} + P_1 = \frac{44,0 - 26,6}{0,071} + 26,6 = 272 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$P_2''' = \frac{P - P_1}{x_2} + P_1 = \frac{49,6 - 26,6}{0,1032} + 26,6 = 250 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

d. se determină dependența lui P_2 de fracția molară a nitrobenzenului, x_2 și se obține valoarea $P_{2\infty}$ la diluție infinită (din forma grafică pe hârtie milimetrică se obține $P_{2\infty} = 352 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

$$\text{e. } \mu_0 = 0,0128 \sqrt{(352 - 32,5)298} = 3,9 \text{ D} = 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ C} \cdot \text{nm}.$$

III.4.4.2. Determinarea momentului de dipol al unei substanțe prin metoda Debye în aproximarea Hendenstrand

În cazul acestei metode ne putem limita la studiul a două soluții ale substanței studiate în solvent nepolar. De exemplu se prepară soluții în cantitate de 20 g cu $x_2=0,05$ și $0,01$ dizolvând cantitatea corespunzătoare de substanță studiată într-o cantitate determinată de benzen sau o altă substanță nepolară, folosim relația de calcul ca și în cazul primei metode

$$g_2 = \frac{g_1 M_2 x_2}{M_1 x_1}$$

În continuare se determină permitivitatea dielectrică și densitatea soluției inițiale și a celei diluate în modul descris anterior. Apoi se calculează coeficienții α și β din formula Hendenstrand

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\varepsilon_1(x_2 - x_2')} ; \quad \beta = \frac{\rho - \rho'}{\rho_1(x_2 - x_2')}$$

Polarizația la diluție infinită $P_{2\infty}$ se calculează cu relația Hendenstrand.

Exemplu de calcul al momentului dipol

Datele utilizate în exemplul anterior pentru determinarea lui μ al nitrobenzenului, se limitează la domeniul celor mai diluate soluții (la 25°C)

x_2	Densitatea	ε	x_2	Densitatea	ε
0,0000	0,8740	2,27	0,0710	0,9013	3,86
0,0320	0,8852	2,98			

$$\alpha = \frac{3,86 - 2,98}{2,27(0,071 - 0,032)} = 9,94; \quad \beta = \frac{0,9013 - 0,8852}{0,874(0,071 - 0,032)} = 0,4723$$

Conform formulei Hedenstrand

$$P_{2\infty} = \frac{2,27 - 1}{2,27 + 2} \cdot \frac{123,1}{0,874} + \frac{78,11}{0,874} \cdot \frac{3 \cdot 2,27 \cdot 9,94 - 0,4723 \cdot (2,27 - 1)(2,27 + 2)}{(2,27 + 2)^2}$$

$$P_{2\infty} = 361,13 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

Momentul de dipol este

$$\mu_0 = 0,0128 \sqrt{(361,13 - 32,5)298} = 4,0 \text{ D} = 1,33 \cdot 10^{-20} \text{ C} \cdot \text{nm}$$

Ambele metode conduc la rezultate concordante.

III.4.4.3. Calculul erorilor

Eroarea relativă de măsurare se determină cu relația

$$\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0} = \frac{2\Delta P_{2\infty}}{2(P_{2\infty} - R_D)} + \frac{2\Delta R_D}{2(P_{2\infty} - R_D)} + \frac{\Delta T}{2T}$$

în care $\Delta P_{2\infty}$; ΔR_D ; ΔT - erori absolute la determinarea polarizației solvatului (substanței dizolvate), refracției și temperaturii.

Pentru substanțele care au un moment relativ mare $R_D < P_{2\infty}$. În plus, eroarea relativă de determinare a lui R_D reprezintă aproximativ 0,2% din eroarea totală. De aceea ecuația indicată se poate scrie sub forma

$$\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0} = \frac{\Delta P_{2\infty}}{2P_{2\infty}} + \frac{\Delta T}{2T}$$

Valoarea lui $P_{2\infty}$ se determină prin extrapolarea lui P_2 la diluția infinită a soluției. De obicei eroarea în determinarea mărimilor ρ , ε și x_2 (cu ajutorul cărora se calculează P_2) nu depășește 0,5%, ceea ce oferă posibilitatea de a determina mărimea P_2 cu o precizie de ordinul 2%. Eroarea relativă $\frac{\Delta P_{2\infty}}{P_{2\infty}}$ și chiar pentru $\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0}$ (luând $\frac{\Delta T}{T} \approx 0,005$) osciliază între limitele 3-10%.

III.4.5. Determinarea momentului de dipol al moleculei unei substanțe

- ✓ Se pregătesc câteva soluții diluate ale unei substanțe polare într-un solvent nepolar;
- ✓ Se măsoară capacitatea condensatorului (celulei) umplut cu solvent și cu fiecare din soluțiile pregătite în prealabil;
- ✓ Se calculează constanta dielectrică pentru fiecare din soluții, folosind valorile tabelate pentru constanta dielectrică a solventului la aceeași temperatură la care au fost făcute măsurătorile;
- ✓ Se calculează polarizația substanței dizolvate cu ecuația

$$P = A + B \frac{1}{T}$$

- ✓ Se trasează graficul dependenței polarizației, substanței dizolvate, de concentrația soluției și se extrapolează această dependență la diluție infinită;
- ✓ Se determină indicele de refracție al substanței dizolvate și se calculează refracția molară;
- ✓ Se calculează dipolmomentul substanței dizolvate utilizând ecuația

$$\mu = 0,0128 \cdot 10^{-23} \sqrt{(\pi - R_M)T}$$

III.5: Determinarea Concentrației unei Soluții Optic Active cu Ajutorul Polarimetrului

III.5.1. Descrierea fenomenului

După cum se știe unda luminoasă este o undă electromagnetică transversală în care vectorul electric este vectorul luminos. În lumina naturală vectorul electric oscilează perpendicular pe direcția de propagare a undei, în toate direcțiile posibile. Dacă lumina este total polarizată oscilația se face într-un singur plan numit plan de vibrație. Planul perpendicular pe planul de vibrație se numește *plan de polarizare*.

Rotirea planului de vibrație a vectorului electric dintr-o undă luminoasă polarizată liniar, când aceasta străbate anumite substanțe, se numește fenomen de polarizare rotatorie.

Experiența a arătat că o rază de lumină monocromatică liniar-polarizată, trecând printr-o lamă de cuarț tăiată cu fețele perpendicular pe axa optică, rămâne polarizată liniar, dar planul de vibrație al vectorului electric se rotește cu un anumit unghi α . Această lamă este așezată între doi nicoli (polaroizi) la extincție: $A_0A_0' \perp A_4A_4'$ (Figura III.5.1), unul având rolul de polarizor și celălalt de analizor. Lumina transmisă de cristalul de cuarț (cuvă) este polarizată liniar, ca și lumina ce intră în el, dar planul de vibrație al luminii emergente A_3A_3' este rotit cu un unghi α față de cel incident AA' (Figura III.5.1) Deci extincția nu se mai menține și, pentru a o restabili, analizatorul trebuie rotit cu un anumit unghi.

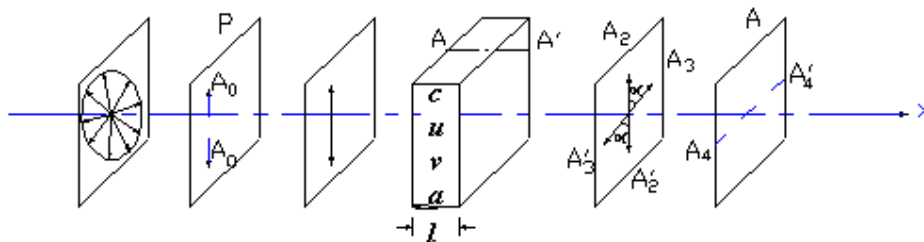


Figura III.5.1. Schimbarea planului luminii monocromatice.

Folosind aceeași radiație monocromatică, dar utilizând lame de cuarț de diferite grosimi, s-a constatat că unghiul de rotire al planului de vibrație al vectorului electric este direct proporțional cu grosimea lamei de cuarț (notată în figură cu l). Acest fenomen a fost descoperit în anul 1881. Mediile care au proprietatea de a roti planul luminii polarizate liniar se numesc *medii optic active*. Există multe substanțe chimice (solide sau lichide) care au proprietatea de a roti planul de polarizare al luminii cu un anumit unghi α (vezi Figura III.5.2). Aceste

substanțe se numesc optic active. Substanțele care rotesc planul de polarizare spre dreapta (în sens invers trigonometric) se numesc *dextrogire*, iar cele care rotesc planul de polarizare spre stânga (în sens trigonometric) se numesc *levogire*.

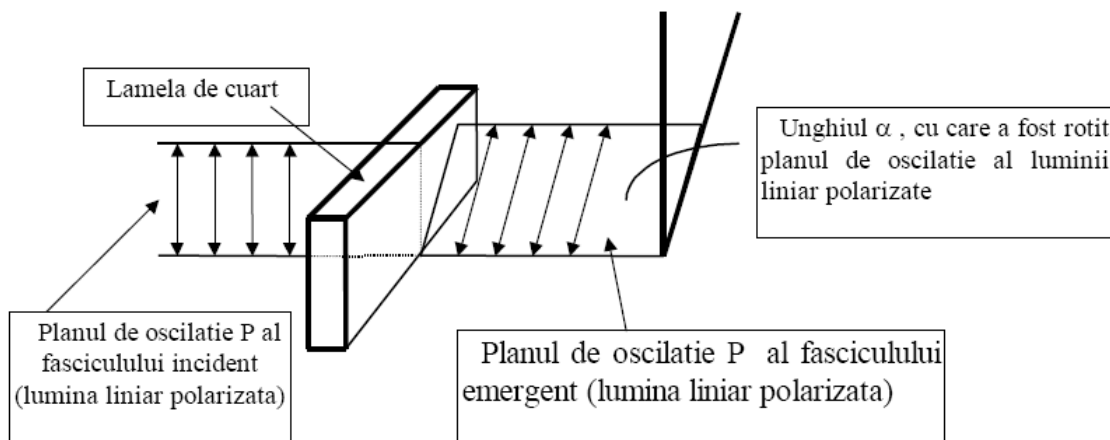


Figura III.5.2. Modificarea planului luminii polarizate sub unghiul α .

Pentru substanțele solide, optic active, unghiul de rotație α al planului de polarizare al luminii este proporțional cu grosimea l a substanței optic active străbătută de lumină

$$\alpha = [\alpha_0] \cdot l$$

Constanta de proporționalitate $[\alpha_0]$ se numește *rotație specifică* și depinde de lungimea de undă a radiației folosite și de natura mediului optic activ.

Pentru soluții lichide, optic active, unghiul de rotație a planului de polarizare α depinde de natura substanței optic active, de grosimea stratului străbătut l și de concentrația lor (c), după *relația lui Biot*

$$\alpha = [\alpha_0] \cdot \frac{c \cdot l}{100}$$

Această formulă poate fi utilizată pentru determinarea concentrației unor substanțe optic active în soluții lichide prin măsurători de unghiuri de rotație a planului de polarizare.

III.5.2. Polarimetrie

Aparatul cu ajutorul căruia putem determina unghiul α se numește *polarimetru*. Un polarimetru este un instrument optic ce permite determinarea unghiului de rotație a planului de polarizare a luminii. Un polarimetru se compune din următoarele părți (Figura III.5.3):

- S - sursă de lumină monocromatică (lampă de sodiu),
- F-filtru,
- P-nicol polarizor,
- L - lama Laurent,
- T - tub polarimetric cu soluția de analizat,
- A - nicol analizor,
- L₀ - lunetă de observație,
- O - observator.

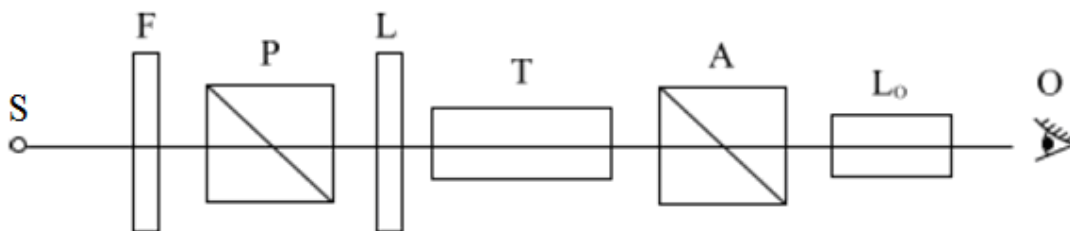


Figura III.5.3. Structura unui polarimetru.

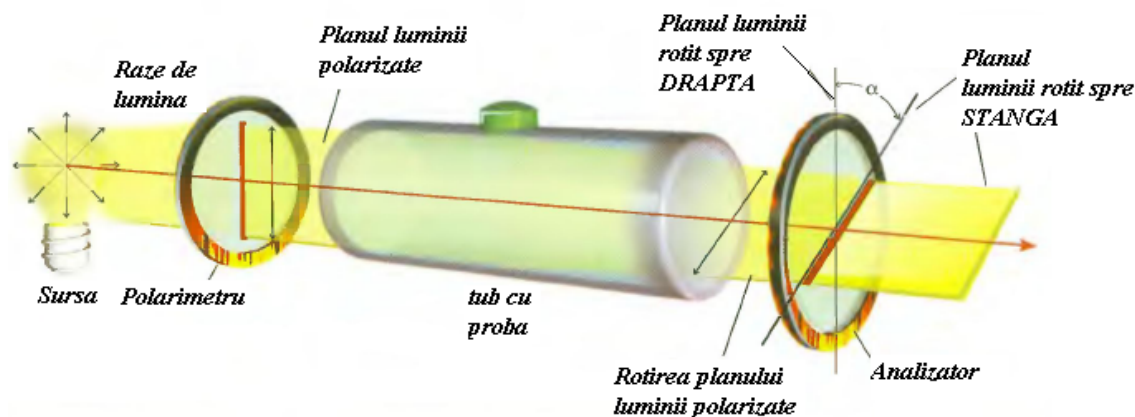


Figura III.5.4. Funcționarea unui polarimetru.

Luneta se poate focaliza pe lama Laurent prin deplasarea ocularului. Nicolul analizor A se poate roti astfel încât între planele secțiunilor principale ale analizorului și polarizorului să existe diferite unghiuri, valorile acestora putându-se citi cu ajutorul unui vernier pe o scală gradată solidară cu analizorul. Construcția polarimetrelor se bazează pe capacitatea ochiului de a aprecia cu o

mare precizie egalitatea iluminărilor a două suprafețe alăturate. În Figura III.5.4 este redat modul de funcționare al unui polarimetru.

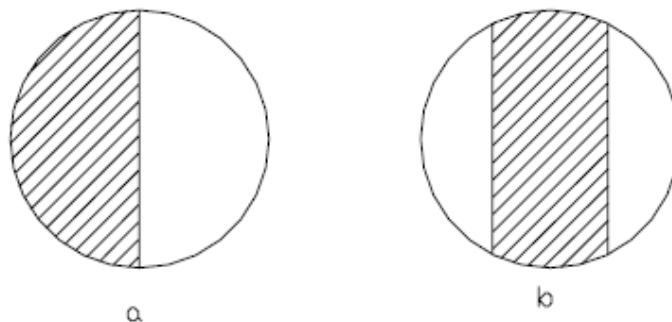


Figura III.5.5. Câmpul vizual prin polarimetru.

Unghiul de rotație al analizatorului poate fi măsurat cu ajutorul unui disc gradat, care se rotește o dată cu analizatorul în fața unui reper sau vernier. Pentru măsurători mai precise după polarizor se introduce o lamă de cuarț L semiundă, care acoperă doar o parte a câmpului vizual și se lucrează în lumină monocromatică. Câmpul vizual al lunetei are o formă circulară și este separat în două porțiuni de strălucire diferită, obținute prin lama L , respectiv pe lângă ea; o imagine posibilă a câmpului vizual este indicată în Figura III.5.5.a. De multe ori lama de cuarț L nu este plasată ca în Figura III.5.3, ci la mijlocul fasciculusului luminos. În acest caz, câmpul vizual este redat în Figura III.5.5.b, în care zona centrală corespunde luminii ce trece prin lama L , iar cele laterale corespund luminii ce trece pe lângă lamă.

III.5.3. Modul de lucru

- Se aprinde lampa de Na și se așteaptă 10 min. Se focalizează luneta pentru a vedea clar imaginea câmpului vizual. Se fixează punctul zero al vernierului ca să coincidă cu zeroul scării (discului) gradat și se controlează ca cele două regiuni ale câmpului vizual să apară egal iluminate (în caz contrar se va citi unghiul α și se va ține cont de el mai departe).
- Se umple tubul polarimetric cu soluția de analizat (substanța optic activă) de concentrație cunoscută c , având grijă să nu rămână bule de aer și se introduce în corpul polarimetrului. Datorită rotirii planului de polarizare al luminii, câmpul vizual se schimbă, cele două regiuni vor apare inegal iluminate. Se rotește încet analizorul spre observator până când câmpul vizual apare egal luminat ca în poziția inițială. Se citește de 4-5 ori cu ajutorul vernierului unghiul α pe scala gradată. Acest unghi reprezintă

tocmai unghiul cu care a fost rotit planul de polarizare al luminii de către soluția optic activă. Se calculează media $\bar{\alpha}$.

- Cunoscând lungimea l (dm) a tubului (este notată pe tub) se calculează puterea rotatorie specifică $[\bar{\alpha}_0]$ a soluției substanței de analizat (de exemplu soluție de zahăr) conform relației, pentru soluții de aceeași concentrație (de exemplu soluție de zahăr 5%)

$$[\bar{\alpha}_0] = \bar{\alpha} \frac{100}{c \cdot l}$$

Se procedează în același mod pentru mai multe soluții de zahăr de concentrații necunoscute, calculându-se concentrațiile din relația

$$c = \bar{\alpha} \frac{100}{[\bar{\alpha}_0] \cdot l}$$

unde $[\bar{\alpha}_0]$ este cel determinat anterior.

- Se calculează erorile $\sigma_{[\alpha_0]}$ și $\varepsilon_{[\alpha_0]}$.
- Se realizează tabelul:

Nr.	Soluția	c%	l (dm)	α (grade)	$\bar{\alpha}$ (grade)	$[\bar{\alpha}_0]$ (grad·dm ⁻¹)	Erori
1. Ex.	soluție de zahăr						
2.							
3.							
4.							
5.							
6.							
7.							
8.							
9.							
10.							

III.5.4. Întrebări

1. Ce este o prismă Nicol, ce proprietăți optice prezintă?
2. Care este rolul lamei de cuarț în cadrul acestui experiment? S-ar putea renunța la utilizarea ei? Care ar fi efectele ?
3. Ce alte tipuri de soluții ar putea fi măsurate (din punctul de vedere al concentrației acestora) cu ajutorul polarimetrului?

III.6: Paracorul

III.6.1. Conceptul de paracor

Paracorul este definit prin relația

$$P = \frac{\sigma^{1/4} M}{d_l - d_v} \quad (1)$$

în care: σ - tensiunea superficială a lichidului (unitate de măsură N/m sau kg/s²); M – masa moleculară; d_l, d_v – densitățile lichidului și ale vaporilor la echilibru; P – paracorul, cu unitatea de măsură $kg^{1/4} m^3 s^{-1/2} kmol^{-1}$.

Tabel III.6.1. Paracorii atomilor, grupelor de atomi și ai legăturilor

Atomi, grupe de atomi	$P \cdot 10^4$	Legături, cicluri	$P \cdot 10^4$
Carbon	16,36	Legătura simplă	0
Hidrogen		Legătura dublă (homopolară)	33,79
✓ la C	✓ 27,39		
✓ la O	✓ 17,79		
✓ la N	✓ 12,50		
Oxigen	35,57	Legătura triplă	67,59
Oxigen în peroxizi	37,88	Legătura semipolară	0
Azot	31,13	Ciclu de 3	22,23
Fosfor	72,03	Ciclu de 4	10,67
Arsen	96,04	Ciclu de 5	5,34
Stibiu	120,94	Ciclu de 6	1,42
Sulf	88,93	Ciclu de 7	-7,11
Seleniu	112,05		
Fluor	45,35		
Clor	97,82		
Brom	122,72		
Iod	160,07		
Bor	38,24		
Siliciu	55,14		
Plumb	114,72		
Mercur	122,72		

Tensiunea superficială și densitățile vaporilor lichidului trebuie să fie măsurate la aceeași temperatură. La temperatură mult sub cea critică, se poate considera că $d_v \ll d_l$ și ca urmare

$$P = \frac{\sigma^{1/4} M}{d_l} \quad (2)$$

Paracorul are proprietatea de a fi o mărime calculabilă prin regula de aditivitate

$$P = \sum_i n_i P_{at} + \sum_i n_i P_l + \sum_i n_i P_{ciclu} \quad (3)$$

în care: P_{at} – paracorii atomilor; P_l – paracorii legăturilor; P_{cicl} – paracorii ciclurilor; n_i – numărul de atomi, legături, cicluri.

Legarea a două sau mai multe grupe electronegative X (-Cl, -CN, -COOH, -COOR, -OH, etc.) la același atom (C, N, S, etc.) micșorează valorile paracorului în medie cu $5,3 \cdot 10^{-4}$ unități pentru CH_2X_2 , cu $10,67 \cdot 10^{-4}$ unități pentru CHX_3 , cu $16,01 \cdot 10^{-4}$ unități pentru CX_4 (în sistemul internațional).

III.6.2. Determinarea tensiunii superficiale

În condiții date de temperatură și presiune o masă de lichid are un volum bine definit deși forma variază după cea a vasului care îl conține. Forțele de coeziune care se manifestă între moleculele lichidului sunt forțe de tip Van der Waals și scad în valoare odată cu creșterea distanței dintre molecule. Distanța de la care forțele de coeziune devin neglijabile ($\approx 10^{-7}$ m) definește sfera de acțiune moleculară. Forțele de atracție care se manifestă între molecule de natură diferită (solid-lichid, lichid-gaz) se numesc forțe de adeziune. Forțele de adeziune și coeziune determină *fenomenele superficiale*.

Între moleculele din interiorul unui lichid și moleculele unui gaz, în contact cu lichidul, au loc interferențe care duc la formarea unui strat limită atunci când speciile chimice diferite participante sunt insolubile una în alta. Forțele intermoleculare în interiorul unei faze se compensează reciproc astfel încât forța rezultantă este zero. La nivelul stratului limită forțele moleculare nu se mai compensează pe toate direcțiile. Rezultatul acestui dezechilibru este o forță rezultantă cu o anumită direcție. La contactul lichid – gaz forțele intermoleculare în interiorul fazei lichide sunt mai mari decât cele din faza gazoasă ceea ce face ca forța rezultantă să fie îndreptată spre interiorul lichidului, având totdeauna o tendință de micșorare a suprafeței libere a lichidului; această forță, raportată la lungime, poartă denumire de *tensiune superficială*.

Raportul dintre forța de tensiune superficială și lungimea l a stratului periferic, pe care acționează aceasta forță, este influențat de natura lichidului, de temperatura și compoziția fazei gazoase cu care este în contact. Mărimea

$$\sigma = \frac{F}{l} \quad (4)$$

se numește *coeficient de tensiune superficială* (este specifică lichidului). Unitatea de măsură este N/m (dyn/cm). Ea mai este denumită și *tensiune specifică de suprafață* deoarece valoarea ei corespunde lucrului mecanic necesar pentru a genera o suprafață nouă, cu mărimea de un centimetru pătrat.

Forțele de coeziune se manifestă diferit în funcție de localizarea moleculei față de suprafața de separare a celor două faze. Astfel pentru o moleculă aflată în interiorul lichidului aceasta va fi supusă unor forțe egale uniform distribuite a căror rezultantă este nulă (Figura III.6.1, particula a). Dimpotrivă, efectul forțelor de coeziune se manifestă puternic în regiunea periferică a oricărui fluid. Moleculele aflate în stratul superficial de separare lichid-gaz sunt supuse la forțe de atracție diferite; aceste forțe nu vor mai fi egale ca mărime, nici uniform distribuite așa că vor da o rezultantă diferită de zero, îndreptată înspre interiorul lichidului și perpendicular pe suprafața liberă (Figura III.6.1, particulele b și c).

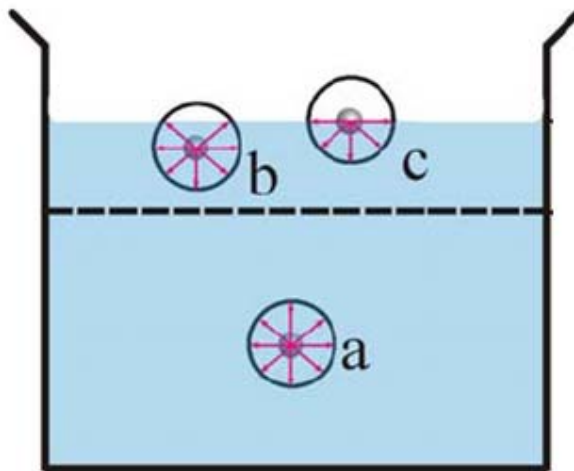


Figura III.6.1. Reprezentarea forțelor de coeziune.

Toate moleculele aflate sub suprafața aparentă a lichidului, până la o adâncime egală cu raza sferei de acțiune moleculară alcătuiesc *stratul superficial* sau periferic. Acest strat exercită asupra restului de lichid o apăsare ca și cum ar fi o membrană elastică în extensiune, care ar înconjura lichidul din toate părțile. Raportată la unitatea de suprafață această apăsare reprezintă *presiunea internă* a lichidului. O proprietate a presiunii interne la fluide este dependența ei de forma

păturii periferice, adică de forma meniscului; s-a stabilit că pentru același fluid și aceeași temperatura

$$p_{\text{convex}} > p_{\text{plan}} > p_{\text{concav}}$$

Atracția reciprocă care se manifestă între moleculele stratului periferic are ca efect apropierea cât mai mare a moleculelor între ele, deci are tendința să micșoreze cât mai mult suprafața aparentă. Astfel suprafața unui lichid se comportă ca o membrană elastică în extensiune, care caută să revină la forma inițială de arie cât mai mică.

Tensiunea superficială explică multe fenomene caracteristice stării lichide ca: formarea picăturilor la scurgerea lichidelor printr-o deschidere mică, formarea spumei, adeziunea lichidelor, capilaritatea etc. Pentru măsurarea tensiunii superficiale a lichidelor se folosesc metode statice și dinamice, după cum suprafața aparentă este imobilă sau în mișcare.

Faptul că mercurul vărsat în cantitate mică într-un vas se strânge sub forma unei bile (când de fapt sub densitatea imensă de 14g/cm^3 el ar trebui să se găsească întins sub forma unui film subțire) se datorează tensiunii superficiale enorme de $\sigma = 484 \text{ mN/m}$. Cu toate că densitatea uleiului este mult mai mică decât a mercurului (densitate subunitară) o picătură din acesta se întinde imediat sub forma unei pelicule subțiri pe corpuri solide. Acest comportament se datorează tot tensiunii superficiale de data asta foarte mică ea situându-se la uleiuri în jurul valorii de cca $30\text{-}40\text{mN/m}$. Tensiunea superficială este o mărime hotărâtoare pentru fenomene de umectare, adeziune și adsorbție ce au loc la limita dintre straturi.

Tabel III.6.2. Exemple de straturi limită alimentare.

Tip de strat	Exemple
lichid-gaz	bere – CO_2
lichid-lichid	apă – ulei
solid-lichid	zahăr – ulei
solid-solid	sticlă - polietilenă

Există mai multe metode și aparate pentru determinarea tensiunii superficiale, fiecare prezintă avantaje și dezavantaje specifice. Varietatea mare este dată de problematica foarte diversă, dată de speciile lichide și gazoase în interferență, dar și de cerințe privind precizia determinării precum și cerințe legate de posibilitatea de automatizare și de achiziție automată a datelor. Aparatele folosite pentru determinarea tensiunii superficiale poartă denumirea de tensiometre.

III.6.2.1. Metoda tuburilor capilare

Această metodă se bazează pe ascensiunea lichidelor în tuburi capilare, deoarece greutatea coloanei de lichid este echilibrată de tensiunea superficială(σ) a lichidului exercitată pe circumferința tubului

$$2\pi r\sigma = \pi r^2 h\rho g \quad (5)$$

în care: r – raza tubului capilar; h – înălțimea coloanei de lichid; ρ - densitatea lichidului; g – accelerația gravitațională.

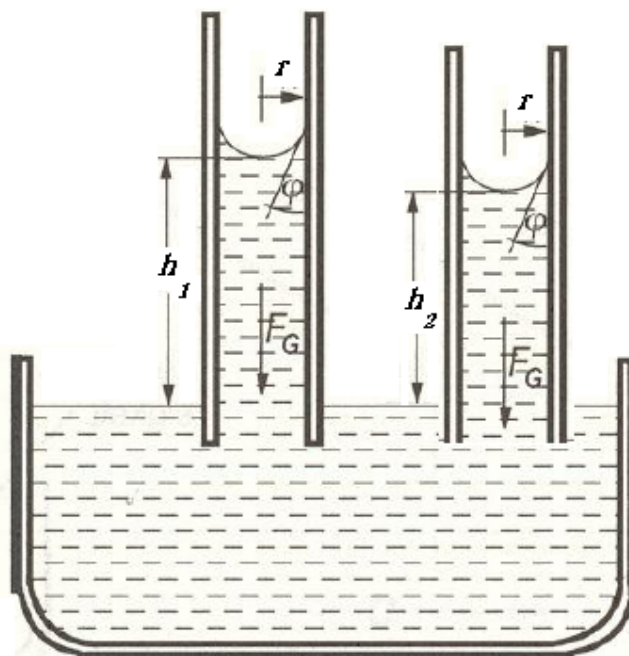


Figura III.6.2. Determinarea tensiunii superficiale prin metoda capilară.

Un lichid urcă într-o capilară atâta timp până când presiunea capilară a coloanei de lichid din capilară corespunde presiunii atmosferice deasupra meniscului de lichid din capilară; din echilibrul forțelor se calculează tensiunea superficială.

Determinările se fac pentru un lichid de referință, apa, de obicei (σ_1) și pentru lichidul studiat (σ_2). Aplicând relația (5) pentru cele două lichide, prin simplificare se obțin ecuațiile

$$2\sigma_1 = r \cdot \Delta h_1 \cdot \rho_1 \cdot g$$

$$2\sigma_2 = r \cdot \Delta h_2 \cdot \rho_2 \cdot g$$

Făcând raportul celor două ecuații se obține

$$\sigma_2 = \sigma_1 \frac{\Delta h_2 \rho_1}{\Delta h_1 \rho_2} \quad (6)$$

relație care permite determinarea tensiunii superficiale a lichidului 2, fără a fi necesară măsurarea razei tubului capilar. Înălțimile h au fost înlocuite prin diferențele de ascensiune dintre cele două tuburi Δh . σ_1 și ρ_1 sunt tensiunea superficială și densitatea apei. La 18°C , $\sigma_1 = 72,8 \text{ dyn/cm}$.

Pentru a efectua determinarea, tuburile capilare perfect uscate se introduc într-un cristalizor ce conține lichidul a cărui coeficient de tensiune superficială se determină. Când ascensiunea lichidului se stabilizează la o valoare constantă, se citește diferența de nivel Δh_2 a ascensiunii lichidului în cele două tuburi. Se spală tuburile capilare cu acetonă, se usucă și se repetă determinarea pentru apă, măsurând Δh_1 . Densitatea apei se ia din tabel, iar cea pentru lichidul cercetat se determină cu picnometrul, iar σ_2 se calculează cu relația

$$\sigma_2 = \sigma_1 \frac{\Delta h_2 \rho_1}{\Delta h_1 \rho_2}$$

III.6.2.2. Metoda stalagmometrică

Dacă un lichid curge dintr-un tub cu orificiul strâmt, nu se produce o curgere continuă, ci intermitentă, prin picături. Numărul de picături în care se fracționează un volum dat de lichid depinde de tensiunea superficială a acestuia.

Metoda stalagmometrică de determinare a tensiunii superficiale face parte din metodele bazate pe compararea forțelor superficiale cu forțele gravitaționale. Ea se bazează pe observația că un lichid aflat într-un tub capilar se scurge din acesta formând picături. Stalagmetrul este format dintr-un mic balon de sticlă care este prevăzut la partea inferioară cu un tub capilar. Orificiul de scurgere se termină cu o suprafață plană bine șlefuită. În partea superioară balonașul se continuă cu un tub de sticlă terminat cu un tub de cauciuc. Pe tubul de cauciuc se află o clemă cu șurub care reglează în mod convenabil viteza de curgere a picăturilor. Aparatul se fixează în poziție verticală pe un stativ.

Mărimea picăturilor formate la capătul capilarului depinde de tensiunea superficială a lichidului și anume, în momentul ruperii, greutatea picăturii de lichid, notată G , este egală cu forța elastică de întindere a “membranei” ce susține picătura (Figura III.6.3), notată F .

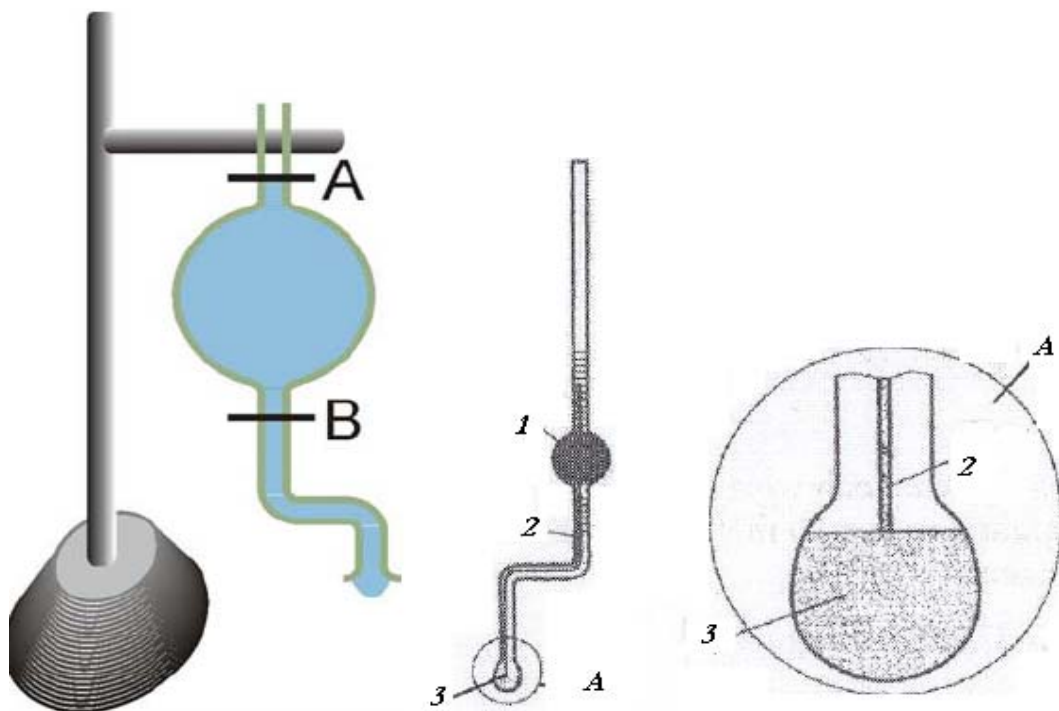


Figura III.6.3. Stalagmometru (1- volum de măsurare, 2- capilară, 3- picătură ce urmează a se desprinde, A- detaliu).

Fie r raza interioară sau exterioară a capilarului, după cum picătura se prinde de pereții interiori sau exteriori ai acestuia și σ , tensiunea superficială a lichidului. Forța exercitată de-a lungul circumferinței capilarului și care susține picătura până la desprinderea acesteia, este egală cu

$$F = 2\pi \cdot r \cdot \sigma$$

Dacă V_1 este volumul unei picături, atunci greutatea ei este

$$G = mg = V_1 \cdot \rho \cdot g \text{ și } F = G \text{ (echilibrul forțelor).}$$

Pentru z picături constituite într-un volum V , este valabilă relația

$$2\pi \cdot r \cdot \sigma \cdot z = V \cdot \rho \cdot g \quad (7)$$

Aplicând relația (7) pentru apă (σ_1) și pentru lichidul studiat (σ_2) și făcând raportul celor două ecuații obținute, rezultă că

$$\sigma_2 = \sigma_1 \frac{z_1 \rho_2}{z_2 \rho_1} \quad (8)$$

Practic stalagmometru perfect spălat și uscat se umple cu lichidul studiat și se lasă să se scurgă lichidul cuprins între cele două repere de referință marcate, urmărindu-se picăturile z conținute în volumul astfel delimitat. Se repetă în aceleași condiții determinarea pentru apa distilată. Se calculează paracorul P pentru lichidele ale căror tensiuni superficiale au fost determinate experimental. Valorile obținute se compară cu valorile calculate prin însumarea paracorilor atomilor.

III.6.3. Probleme

1. Să se calculeze paracorul pentru benzen cu ajutorul valorilor din Tabelul III.6.1; *Răspuns*: $P=207,1$.
2. Să se calculeze paracorul substanței notate cu A, dacă se cunoaște tensiunea superficială σ și densitatea d, la temperatura T K. Să se compare valoarea obținută cu aceea calculată conform regulii de aditivitate, cu ajutorul datelor din Tabelul III.6.1.

Nr. crt.	Substanța	$\sigma \cdot 10^3$ (N/m)	d (kg/m ³)	T (K)
1.	CHCl ₃	27,28	1489	293
2.	CH ₃ -CHO	21,2	783	293
3.	Cl-CH ₂ -CH ₂ OH	42,5	1213	293
4.	CH ₃ -CH ₂ -OH	22,75	789	293
5.	CH ₃ -CO-CH ₃	23,7	791	293
6.	CH ₃ -COOCH ₃	24,6	924	293
7.	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -OH	23,78	804	293
8.	CH ₃ -COOC ₂ H ₅	23,9	901	293
9.	C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	16,6	708	293
10.	CH ₃ -CO-C ₂ H ₅	24,6	810	293
11.	C ₆ H ₆	28,89	879	293
12.	n-C ₆ H ₁₄	18,43	659	293
13.	n-C ₅ H ₁₁ OH	21,6	815	293
14.	C ₆ H ₅ Br	36,34	1508	293
15.	C ₆ H ₅ Cl	33,2	1107	293
16.	C ₆ H ₅ NO ₂	42,9	1022	293
17.	C ₆ H ₅ CH ₃	30,8	885	293
18.	CH ₃ -CO-C ₆ H ₅	38,7	1033	293
19.	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	29,2	867	293
20.	C ₉ H ₇ N	45,0	1095	293
21.	1,2-etandiol	46,1	1109	293
22.	ciclohexan	24,95	779	293
23.	izopropilbenzen	28,20	862	293
24.	2,2,3-trimetilhexan	31,27	894	293
25.	C ₆ H ₅ COOCH ₃	37,3	1088	293

III.7: Reocorul

III.7.1. Conceptul de reocor și vâscozitate

Reocorul este definit prin relația

$$R = \frac{\eta^{1/8} M}{\rho} \quad (1)$$

unde: M – reprezintă masa molară; ρ - densitatea; η - vâscozitatea.

Principala proprietate a reocorului este aditivitatea pe baza căreia această mărime moleculară este calculabilă ca sumă a reocorilor pentru atomi sau grupe de atomi (valorile sunt date în Tabelul III.7.1). Se ține cont că reocorul unui atom depinde de poziția atomului în moleculă.

Tabel III.7.1. Reocorul unor atomi și grupe de atomi.

Grupe/ atomi	$=CH_2$	$-CH_3$	$-H$	$-OH$ alcool	$-OH$ fenol	$-COOH$	$-C=O$	$-NH_2$	$-NO_2$
Reocor	10	12,01	2,01	9,28	12,56	20,78	11,2	16,26	16,67

Pentru a calcula reocorul din date experimentale este necesar să se determine densitatea substanței cu picnometru și vâscozitatea acesteia cu vâscozimetrul Ostwald sau cu vâscozimetrul Höppler.

Experimental se constată că forța de frecare internă care se exercită (în regim dinamic, de curgere) între două straturi subțiri de lichid aflate în contact este:

- direct proporțională cu mărimea suprafeței de contact dintre cele două straturi;
- direct proporțională cu viteza relativă (variația vitezei) dintre cele două straturi;
- direct proporțională cu o mărime de material, dependentă de natura fluidului, care poartă numele de *coeficient de vâscozitate* (notat η).

Se spune despre fluide că sunt vâscoase sau mai puțin vâscoase după cum aceste forțe de frecare internă (sau vâscozitate) sunt mai mari sau mai mici.

Prin definiție traiectoria descrisă de o particulă de fluid aflată în mișcare poartă numele de *linie de curent*. Viteza particulei este tangentă la această linie de curent, în fiecare punct al ei. Convențional, un set de linii de curent indică și

mărima vitezei, întrucât numărul de linii dintre o regiune din spațiu este cu atât mai mare cu cât viteza de curgere este mai mare (Figura III.7.1).

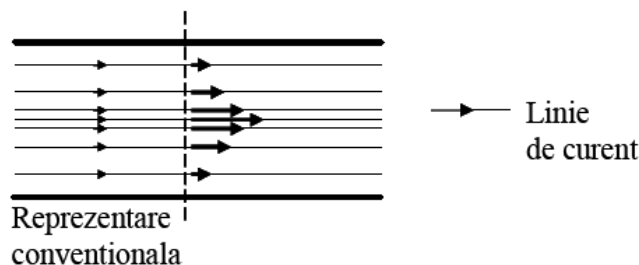


Figura III.7.1. *Linii de curent.*

Reprezentarea convențională a liniilor de curent permite și o clasificare a tipurilor de mișcare care pot avea loc în fluide. În cadrul chimiei-fizice structura atomilor și moleculelor, reținem:

- ✓ *curgere laminară*: atunci când liniile de curent nu se intersectează (nu "se amestecă"); o asemenea comportare este - de regulă - specifică vitezelor mici;
- ✓ *curgere turbulentă* (sau *turbionară*): atunci când liniile de curent se încrucișează, eventual dând naștere unor figuri asemănătoare unor "bucle", fenomenul apare atunci când vitezele de curgere sunt mari sau/și când mișcarea de translație a particulelor de fluid este însoțită de o mișcare de rotație a acestora.

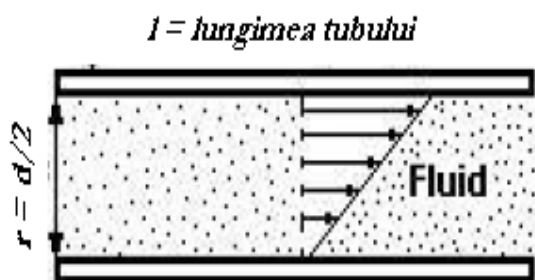


Figura III.7.2. *Antrenarea vâscoasă a lichidului într-un tub capilar de diametru d .*

Termenul "lamina" desemnează o foaie subțire (în limba latină). Modelul teoretic utilizat presupune că fluidul este echivalent cu un număr de straturi subțiri care alunecă unul peste altul (asemenea cu ceea ce se petrece atunci când pe coperta unei cărți voluminoase se pune o greutate: cartea se deformează, ceea ce înseamnă că paginile din interior se deplasează unele în raport cu altele).

Deplasarea relativă a două foi suprapuse este însoțită de frecare. Observația este valabilă și în cazul fluidelor reale, între straturile (subțiri) componente ale acestora apărând *forțe de frecare internă (frecare vâscoasă)* care influențează - evident - maniera de curgere a acestora.

În Figura III.7.2 se consideră un tub cilindric de lungime l și de rază r , prin care curge laminar un lichid. Curgerea poate fi imaginată drept o deplasare a unor tuburi coaxiale care alunecă unele pe altele, astfel încât tubul central alunecă cel mai rapid, în timp ce tubul exterior rămâne pe loc.

III.7.2. Vâscozimetru Ostwald

Vâscozimetru Ostwald este compus dintr-un tub capilar de sticlă în formă de U a cărei ramură mai largă AB se termină în partea inferioară cu un rezervor sferic R. Cealaltă ramură constă dintr-un tub capilar C, un rezervor sferic mai mic E și un tub de cauciuc F. La intrarea și ieșirea din rezervorul E sunt marcate două repere m și n , care delimitează un volum bine definit. Vâscozimetru trebuie să stea în poziție perfect verticală.

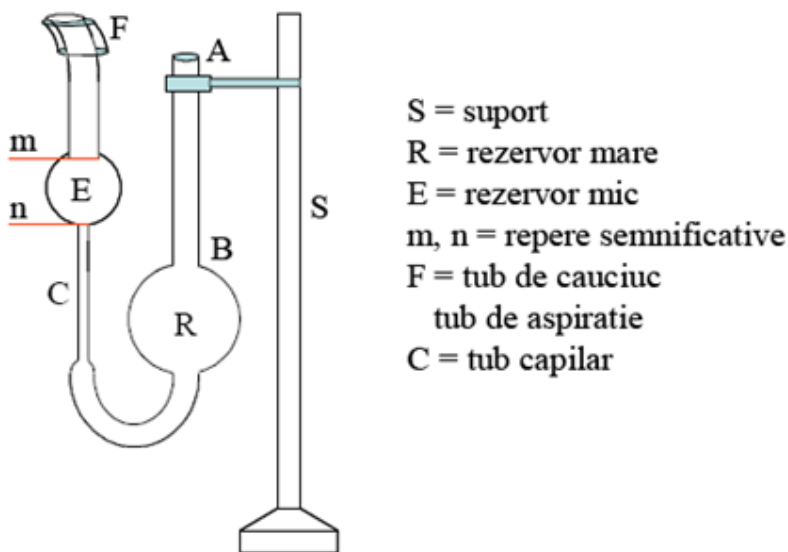


Figura III.7.3. *Vâscozimetru Ostwald.*

Pentru efectuarea experimentului mai sunt necesare: o pompă de aspirație (care se poate atașa la tubul de cauciuc F) și un cronometru (se poate folosi și cronometrul unui telefon mobil).

Vâscozitatea lichidului este calculabilă cu relația lui *Poiseuille* (a fost formulată pentru prima dată, pe baze experimentale, de către acest medic)

$$\eta = \frac{r^4 \cdot p \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (2)$$

unde: r – raza tubului; l – lungimea tubului; V – volumul de lichid care se scurge la timpul t ; t – timpul; p – presiunea.

Unitatea de măsură a coeficientului de vâscozitate η este

$$\langle \eta \rangle_{SI} = \frac{m^4 \cdot N / m^2 \cdot s}{m^4} = N \cdot s \cdot m^{-2}$$

Tradițional se folosește o unitate de măsură particulară, denumită "poise" – în onoarea medicului francez Poiseuille; relația de transformare este

$$1 \text{ poise} = 10^{-1} N \cdot s \cdot m^{-2}$$

Vâscozitatea lichidelor este dependentă de temperatură: cu cât temperatura crește, cu atât vâscozitatea scade. Determinarea experimentală a vâscozității se simplifică dacă se alege un lichid de referință cu coeficientul de vâscozitate η_1 , de obicei apa, pentru care valorile vâscozității și densității, în funcție de temperatură sunt date în Tabelul III.7.2, iar pentru intervalul de temperatură 0°C - 100°C datele sunt prezentate în Anexa 1.

Tabel III.7.2. Constante fizice ale apei la unele temperaturi.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Presiunea (mmHg)	Tensiunea de vapori (mmHg)	Densitatea ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$)	Vâscozitatea ($\frac{N \cdot s}{\text{m}^2}$ sau $\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$)
14	760	11,97849	999,33	0,001170
15	760	12,78105	999,19	0,001139
16	760	13,62862	999,03	0,001109
17	760	14,52119	998,86	0,001081
18	760	15,47377	998,68	0,001054
19	760	16,47135	998,49	0,001028
20	760	17,52894	998,29	0,001003
21	760	18,64653	998,08	0,000979
22	760	19,81663	997,86	0,000955
23	760	21,06173	997,62	0,000933
24	760	22,36684	997,38	0,000911
25	760	23,74695	997,13	0,000891

Aplicând relația Poiseuille pentru apă obținem ecuația

$$\eta_1 = \frac{r^4 \cdot p_1 \cdot t_1}{8 \cdot V \cdot l}$$

iar pentru lichidul studiat

$$\eta_2 = \frac{r^4 \cdot p_2 \cdot t_2}{8 \cdot V \cdot l}$$

Făcând raportul acestor ecuații obținem

$$\boxed{\eta_2 = \eta_1 \frac{p_2 \cdot t_2}{p_1 \cdot t_1}} \quad (3)$$

Deoarece presiunea este greutatea coloanei de lichid pe unitatea de suprafață, pentru aceeași coloană de lichid presiunea este proporțională cu densitatea acestuia, astfel încât

$$\boxed{\eta_2 = \eta_1 \frac{\rho_2 \cdot t_2}{\rho_1 \cdot t_1}} \quad (4)$$

Practic lichidul studiat se introduce în rezervorul B al vâscozimetrului (prin punctul A) cu ajutorul unei pipete, până când acesta devine aproape plin. Folosind pompa de aspirație (aplicată la punctul F / tubul de cauciuc) se aspiră lichidul din rezervorul B în micul rezervor E, până când înălțimea lichidului depășește reperul *m* cu doi centimetri. Se lasă tubul de cauciuc liber, ceea ce declanșează curgerea ; în momentul în care meniscul lichidului ajunge în dreptul reperului *m* se pornește cronometrul. Acesta se va opri în momentul în care meniscul ajunge în dreptul reperului *n*. Indicația citită pe cronometru reprezintă durata de scurgere (t_2). Atât pentru lichidul de referință cât și pentru orice alt lichid pus la dispoziție se fac câte 10 determinări (10 valori ale duratelor de scurgere pentru fiecare lichid studiat). Se repetă determinarea pentru apa distilată, obținându-se timpul t_1 (în secunde). Cu valorile obținute experimental t_2, ρ_2 și t_1 și cu cele din tabele (η_1, ρ_1) se calculează valoarea lui η_2 cu relația

$$\eta_2 = \eta_1 \frac{\rho_2 \cdot t_2}{\rho_1 \cdot t_1}$$

III.7.3. Vâscozimetrul Höppler

Aparatul este format dintr-un tub de sticlă (1) prevăzut cu o cămașă de termostatare (2) susținută pe stativul (3), așa cum se arată în Figura III.7.4. Tubul vâscozimetrului are o înclinare de 10° față de verticală. El poate fi fixat în poziția în care se fac măsurătorile prin acționarea opritorului (4) și răsturnat prin tragerea butonului opritorului. Cămașa de termostatare este prevăzută cu ștuțurile (5) și (6), respectiv pentru intrarea și ieșirea apei de termostatare, atunci când reglarea temperaturii se face cu ajutorul unui termostat separat.

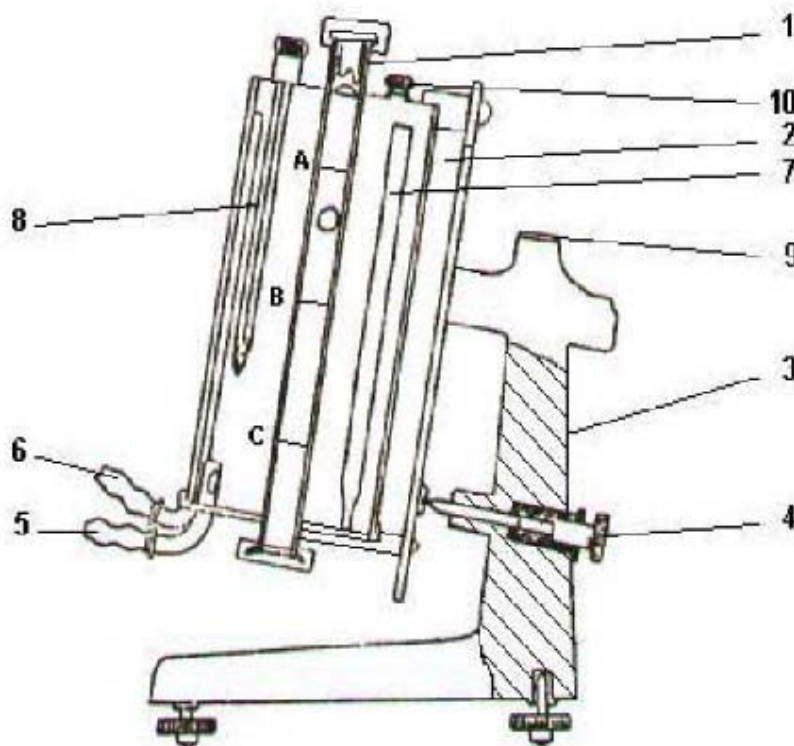


Figura III.7.4. *Vâscozimetru Höppler.*

Pentru cazul în care reglarea temperaturii se face cu ajutorul încălzitorului (7), pe ștuțul (5) se atașează un furtun cu o pară de cauciuc cu ajutorul căreia se face agitarea lichidului din cămașa de termostatare, iar ștuțul (6) se închide cu un capac. Evacuarea aerului pompat cu para de cauciuc se face prin deschiderea (10). Cămașa de termostatare este prevăzută cu un termometru (8) pentru citirea temperaturii. Stativul (3) este prevăzut cu o nivelă cu bulă de aer (9). Pe tubul vâscozimetrului sunt trasate trei cercuri, notate pe Figura III.7.4 cu *A*, *B*, *C*. Distanțele dintre ele sunt $AC = 100$ mm și $AB = 50$ mm. Caracteristicile bilelor folosite (în laboratoare, de obicei) sunt trecute în Tabelul III.7.3.

Tabel III.7.3. Caracteristicile bilelor (folosite de obicei la vâscozimetrul Höppler).

Bila	Diametrul ($m \cdot 10^3$)	Densitatea ($kg/m^3 \cdot 10^{-3}$)	Constanta ($m^2/s^2 \cdot 10^6$)
1	15,560	8,13	0,1318
2	15,000	7,69	1,242

Notând cu ρ_2 densitatea materialului din care este confecționată bila și cu ρ_1 densitatea fluidului (lichidul studiat), coeficientul de vâscozitate se calculează cu formula

$$\eta = K(\rho_2 - \rho_1)t \quad (5)$$

unde K (m^2/s^2) este o constantă care caracterizează aparatul și bila folosită, iar t timpul.

Modul de lucru:

- Se reglează verticalitatea aparatului cu ajutorul șuruburilor stativului privind nivela cu bulă de aer (9). Se verifică ca termostatul (8) să fie bine înșurubat în suport, iar deschiderea (10) bine închisă.
- Se reglează termometrul de contact al termostatalui astfel ca să se obțină temperatura constantă de 25°C în vâscozimetru. Reglajul fin al temperaturii se realizează urmărind termometrul (8).
- Se trece la măsurarea timpului de cădere a bilei mai mici în glicerină între reperatele A și B la 25°C, cu ajutorul cronometrului. Pentru aceasta se răstoarnă tubul aparatului, după ce se deblochează trăgând de opritorul (4). După ce bila mică ajunge la fundul vasului, se notează timpul de cădere a bilei între reperatele A și B . Se repetă operația de 3 ori. Se face media aritmetică a timpului de cădere.

❖ *Atenție:* Cronometrul se declanșează în momentul când, privind reperul A dintr-o poziție în care inelul de pe cilindru se vede ca o singură linie, partea inferioară a bilei mici atinge reperul. El se oprește în momentul în care partea inferioară a bilei atinge reperul B .

- Se reglează termostatul pentru obținerea temperaturii de 30°C și se așteaptă 10- 15 minute pentru a se obține o egalizare perfectă a temperaturii.
- Se fac câte 3 determinări ale timpului de cădere al uneia dintre cele două bile din aparat la temperaturile de 30°, 35°, 40°, 50° și 60°C,

alegând acea bilă pentru care timpul de cădere între reperele A și B este de *minim 30 secunde* și se calculează timpul mediu de cădere la fiecare dintre aceste temperaturi.

Concluzie:

Cu valorile de vâscozitate determinate experimental se calculează valoarea reocorului și se compară cu valoarea obținută prin însumarea reocorilor atomici.

III.8: Probleme de Laborator

III.8.1. Probleme rezolvate

1. Să se calculeze momentul dipol al moleculei de nitrobenzen pe baza datelor care exprimă dependența constantei dielectrice (ϵ) și a densității soluțiilor (d) de nitrobenzen în benzen, de fracție molară (x) a nitrobenzenului la 298 K.

$x(C_6H_5 - NO_2)$	d (kg/m ³)	ϵ
0,0312	885	2,98
0,0704	901	3,86
0,1028	914	4,64

Se dă și indicele de refracție $n_D^{298} = 1,5501$ și densitatea $d_{298} = 1198,6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ pentru nitrobenzen pur. Polarizația benzenului pur este $26,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$.

Rezolvare:

Polarizația molară a soluției se determină aplicând ecuația

$$P_{sol} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho}$$

iar polarizația nitrobenzenului cu relația

$$P_{sol} = x_b P_b + x_{nitrobenzen} P_{nitrobenzen}$$

$$\Rightarrow P_{nitrobenzen} = \frac{P_{sol} - x_b P_b}{x_{nitrobenzen}}$$

Se obțin valorile

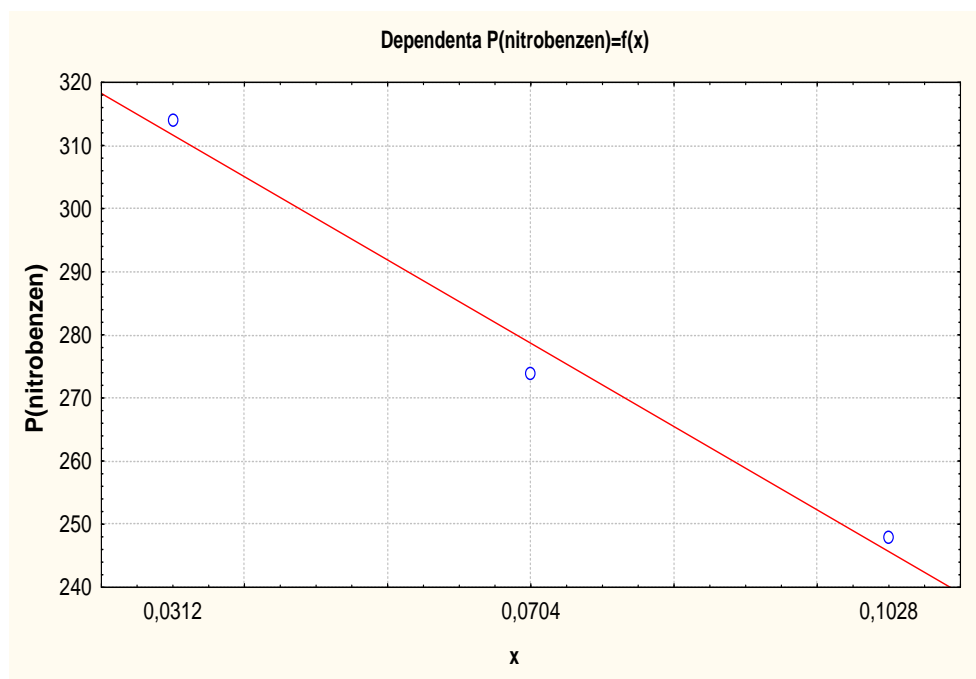
$x(C_6H_5 - NO_2)$	P_{sol}	$P_{nitrobenzen}$
0,0312	35,5	314
0,0704	43,9	274
0,1028	49,4	248

Se reprezintă grafic dependența $P(C_6H_5NO_2) = f(x)$.

Valoarea extrapolată $P_{\infty}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 348 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$ când $x \rightarrow 0$.

Refracția molară se calculează cu formula

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{(1,5501)^2 - 1}{(1,5501)^2 + 2} \cdot \frac{123}{1198,6} = 32,65 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$$



Momentul dipol se calculează cu ecuația

$$\mu = 1,34988 \cdot 10^{-30} \sqrt{\frac{P_{\infty} - R_M}{T}} = 1,308 \cdot 10^{-29}$$

2. Să se determine concentrația unei soluții de cloroform în clorbenzen cunoscând că la 298 K, pentru solvat, solvent și soluție avem

	indicele de refracție (n_D)	densitatea (kg/m^3)
CHCl_3	1,445	1488
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,5248	1110
soluție	1,4930	1260

Rezolvare:

Considerăm concentrația procentuală gravimetrică a cloroformului p%, iar concentrația clorbenzenului va fi (100-p)%.

Se folosește ecuația

$$\frac{n_{sol}^2 - 1}{n_{sol}^2 + 2} \cdot \frac{100}{d} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{p}{d_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{100 - p}{d_2}$$

⇒ înlocuind valorile obținem

$$p = 46,9\% \text{ cloroform}$$

$$100 - p = 53,1\% \text{ clorbenzen}$$

3. Indicele de refracție și densitatea esterului propilic al acidului clorformic ($\text{ClCOO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$), la 293 K sunt egale cu 1,4035 respectiv 1090 kg/m^3 . Să se determine refracția molară și să se compare cu valoarea calculată după regula aditivității.

Se dau valorile refracțiilor atomice: Cl: $5,967 \cdot 10^{-3}$; C: $2,418 \cdot 10^{-3}$; H: $1,100 \cdot 10^{-3}$; O (carbonil): $2,211 \cdot 10^{-3}$; O (ester): $1,643 \cdot 10^{-3}$.

Rezolvare:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{1,4035^2 - 1}{1,4035^2 + 2} \cdot \frac{122,5}{1090} = 27,453 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$R_{M(\text{calculat})} = (5,967 + 2,418 \cdot 4 + 1,100 \cdot 7 + 2,211 + 1,643) \cdot 10^{-3} =$$

$$R_{M(\text{calculat})} = 27,193 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$$

4. Să se calculeze momentul de dipol (utilizând metoda vectorială) pentru substanțele:

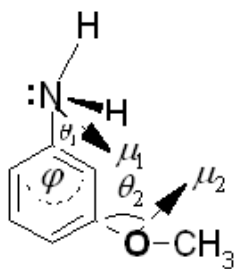
a. *m*-metoxianilina (*m*-anisidina);

b. *p*-metoxianilina (*p*-anisidina).

Rezolvare:

Unghiurile dintre legături și valorile momentelor de grup sunt indicate în Anexa 5.

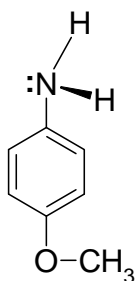
a. din Anexa 5 avem valorile



$$\begin{aligned} \mu_1 &= 1,53 D & \theta_1 &= 48,5^\circ \\ \mu_2 &= 1,28 D & \theta_2 &= 72^\circ \end{aligned} \text{ iar } \varphi = 120^\circ$$

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\varphi} = \\ &= \sqrt{1,53^2 + 1,28^2 + 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cdot \cos 48,5^\circ \cos 72^\circ \cos 120^\circ} = \\ &= 1,89 D = 6,61 \cdot 10^{-21} C \cdot nm \end{aligned}$$

b. din Anexa 5 avem valorile



$$\begin{aligned} \mu_1 &= 1,53 D & \theta_1 &= 48,5^\circ \\ \mu_2 &= 1,28 D & \theta_2 &= 72^\circ \end{aligned} \text{ iar } \varphi = 180^\circ$$

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\varphi} = \\ &= \sqrt{1,53^2 + 1,28^2 + 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cdot \cos 48,5^\circ \cos 72^\circ \cos 180^\circ} = \\ &= 1,78 D = 5,94 \cdot 10^{-21} C \cdot nm \end{aligned}$$

Valoarea experimentală pentru izomerul para este 1,80 D.

III.8.2. Probleme propuse

- Indicele de refracție al clorului gazos la 273 K și 1 atm ($1,01 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$) este egal cu 1,000686. Să se determine refracția molară a clorului gazos.

$$R: R_M = 11,541 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{kmol}$$

- Indicele de refracție al SO_2 la 273 K și 1 atm ($1,01 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$) este egal cu 1,000686. Să se determine refracția molară.

$$R: R_M = 10,239 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{kmol}$$

- Indicele de refracție al acetonei în fază gazoasă la 273 K și 1 atm ($1,01 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$) este egal cu 1,00108. Să se determine refracția molară și să se compare această valoare cu cea obținută prin calcul folosind regula aditivității folosind datele din Anexa 3. Să se interpreteze rezultatul obținut.

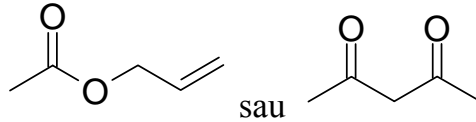
$$R: R_M = 16,125 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{kmol}; R_{M(\text{calculat})} = 15,907 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{kmol}$$

- Să se determine refracția molară a pirolului $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ dacă indicele de refracție este 1,5034 iar densitatea 929 kg/m^3 . Să se compare valoarea

obținută cu aceea calculată pe baza regulei de aditivitate folosind datele din Anexa 3.

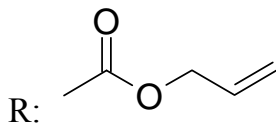
$$R: R_M = 21,333 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}; R_{M(\text{calculat})} = 20,992 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$$

5. Care dintre structurile compusului cu formula moleculară $C_5H_8O_2$



este plauzibilă dacă la 298 K indicele de refracție al substanței este 1,4045, iar densitatea sa este 928 kg/m^3 .

Indicație: se aplică principiul aditivității folosind refracțiile atomice date în Anexa 3.



6. Să se determine momentul de dipol al clorbenzenului din datele care exprimă dependența de temperatură a constantei dielectrice și a densității soluțiilor acestuia în benzen de temperatură și de concentrația soluției. Comparați valoarea calculată cu cea preluată din tabel.

Frația molară	Constanta dielectrică ϵ			Densitatea soluției $d \text{ (kg/m}^3\text{)}$		
	273 K	298 K	323 K	273 K	298 K	323 K
0,079	2,710	2,621	2,518	921	897	871
0,200	3,140	2,994	2,853	948	923	896
0,401	3,879	3,659	3,443	998	971	994
0,602	4,650	4,332	4,050	1013	1018	991

$$R: \mu = 0,52 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$$

7. a. Să se calculeze momentul dipol al amoniacului din datele care exprimă dependența polarizației amoniacului gazos de temperatură.

T (K)	292,2	309	333	387	413	446
P (m^3/kmol)	0,05757	0,05500	0,05122	0,04500	0,04250	0,03960

b. Să se calculeze dipol momentul amoniacului pe baza refracției obținute prin aditivitatea refracțiilor atomice (vezi anexa 3) și având polarizațiile molare din tabelul anterior.

$$R: \mu = 0,494 \cdot 10^{-29} C \cdot m$$

8. Să se calculeze P_{∞} pentru un ester pe baza datelor din următorul tabel (soluția este formată din ester și benzen, notăm fracția molară a benzenului cu x).

$x (C_6H_6)$	$d (kg/m^3)$	ϵ
1,00	873	2,282
0,45	830	2,713
0,50	788	3,183
0,25	746	3,691

$$R: P_{\infty} = 54,50 cm^3 / kmol$$

9. Să se calculeze momentul dipol al următoarelor substanțe:
- folosind datele dependenței P_{∞} (polarizația substanței la diluția infinită în soluții nepolare) de temperatură (anexa 2, parametrii A și B din ecuația Debye-Hückel);
 - folosind datele P_{∞} , densitățile și indicii de refracție la aceeași temperatură.

Nr.	Substanța	Nr.	Substanța
1.	CHCl ₃	5.	C ₆ H ₅ Cl
2.	C ₂ H ₅ OH	6.	C ₆ H ₅ NO ₂
3.	CH ₃ -O-CH ₃	7.	CH ₃ Cl
4.	C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	8.	C ₆ H ₅ Br

Să se compare momentele de dipol obținute prin cele două metode și să se explice cauzele pentru diferența dintre valori.

10. Să se calculeze momentul de dipol al clorbenzenului în fază de vapori dacă se cunoaște că la 20°C: $P=81,5 cm^3/mol$; la 40°C: $P=77,8 cm^3/mol$.

$$R: \mu = 1,67 D$$

11. Studiul soluțiilor de m-dinitrobenzen în benzen, la 298 K, a furnizat următoarele date

$x [C_6H_4(NO_2)_2]$	$d (g/cm^3)$	ϵ	$x [C_6H_4(NO_2)_2]$	$d (g/cm^3)$	ϵ
0,0000	0,8470	2,27	0,0400	0,9004	2,42
0,0100	0,8848	2,32			

Să se calculeze momentul dipol al m-dinitrobenzen-ului.

R: $\mu_0 = 1,51 D$

12. La 293 K se cunosc valorile concentrațiilor (c%), ale densităților și ale indicilor de refracție corespunzători. Să se calculeze refracția molară a substanței A, dacă la 293 K densitatea solventului este d, iar indicele refracției este n_0 .

Nr.	c%	A	B	d (kg/m ³)	n_0
1.	20	HCl	CH ₃ OH	915	1,374
2.	31	HCl	H ₂ O	1157	1,407
3.	30	H ₂ SO ₄	H ₂ O	1220	1,370
4.	40	HClO ₃	H ₂ O	1293	1,367
5.	17	LiBr	H ₂ O	1129	1,362
6.	35	LiCl	H ₂ O	1174	1,414
7.	24,5	NaCl	H ₂ O	1187	1,377
8.	12,5	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	1116	1,352
9.	9	K ₂ SO ₄	H ₂ O	1075	1,345
10.	50	SnCl ₄	CH ₃ COOC ₂ H ₅	1487	1,476
11.	50	CH ₃ COOH	C ₆ H ₆	947	1,434
12.	29	CH ₃ COOH	H ₂ O	1038	1,353
13.	66	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₂ H ₅ OH	959	1,516
14.	3,6	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ CH ₃	856	1,493
15.	44	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	H ₂ O	1191	1,406

13. Să se calculeze momentul dipol al o-nitrobenzenului pe baza următoarelor date experimentale

Fracția molară a benzenului (x_1)	Fracția molară a o-nitrobenzenului (x_2)	Densitatea soluției d (kg/m ³)	Constanta dielectrică ϵ
1,00	0,00	874	2,27
0,9963	0,0037	876,1	2,48
0,9888	0,0112	882,1	2,86
0,9829	0,0171	886,6	3,18
0,9782	0,0128	890,2	3,39

R: $\mu_0 = 6,00 D$

14. Folosind momentele de grup (anexa 5) să se calculeze prin metoda vectorială momentele dipol ale izomerilor clornitrobenzenului.

R: $\mu_{orto} = 4,94 D$; $\mu_{meta} = 3,47 D$; $\mu_{para} = 2,43 D$

ANEXA 1: CONSTANTE FIZICE ALE APEI

Temperatura (°C)	Presiunea (mmHg)	Tensiunea de vapori (mmHg)	Densitatea ($\frac{kg}{m^3}$)	Vâscozitatea ($\frac{N \cdot s}{m^2}$ sau $\frac{kg}{m \cdot s}$)
0,00	760	4,582877	999,82	0,001792
1,00	760	4,927905	999,89	0,001731
2,00	760	5,287935	999,94	0,001674
3,00	760	5,677967	999,98	0,001620
4,00	760	6,098001	1000,00	0,001569
5,00	760	6,540538	1000,00	0,001520
6,00	760	7,013077	999,99	0,001473
7,00	760	7,508117	999,96	0,001429
8,00	760	8,040661	999,91	0,001386
9,00	760	8,603208	999,85	0,001346
10,00	760	9,203257	999,77	0,001308
11,00	760	9,840809	999,68	0,001271
12,00	760	10,51586	999,58	0,001236
13,00	760	11,22842	999,46	0,001202
14,00	760	11,97849	999,33	0,001170
15,00	760	12,78105	999,19	0,001139
16,00	760	13,62862	999,03	0,001109
17,00	760	14,52119	998,86	0,001081
18,00	760	15,47377	998,68	0,001054
19,00	760	16,47135	998,49	0,001028
20,00	760	17,52894	998,29	0,001003
21,00	760	18,64653	998,08	0,000979
22,00	760	19,81663	997,86	0,000955
23,00	760	21,06173	997,62	0,000933
24,00	760	22,36684	997,38	0,000911
25,00	760	23,74695	997,13	0,000891
26,00	760	25,20207	996,86	0,000871
27,00	760	26,7322	996,59	0,000852
28,00	760	28,34483	996,31	0,000833
29,00	760	30,03247	996,02	0,000815
30,00	760	31,81762	995,71	0,000798
31,00	760	33,68527	995,41	0,000781
32,00	760	35,65793	995,09	0,000765
33,00	760	37,7206	994,76	0,000749
34,00	760	39,88828	994,43	0,000734
35,00	760	42,16847	994,08	0,000720
36,00	760	44,55366	993,73	0,000705
37,00	760	47,05887	993,37	0,000692
38,00	760	49,68409	993,00	0,000678
39,00	760	52,43681	992,63	0,000666
40,00	760	55,31705	992,25	0,000653
41,00	760	58,3323	991,86	0,000641

42,00	760	61,49006	991,46	0,000629
43,00	760	64,79783	991,05	0,000618
44,00	760	68,25561	990,64	0,000607
45,00	760	71,87091	990,22	0,000596
46,00	760	75,64372	989,80	0,000586
47,00	760	79,59655	989,36	0,000576
48,00	760	83,71438	988,92	0,000566
49,00	760	88,01974	988,47	0,000556
50,00	760	92,52011	988,02	0,000547
51,00	760	97,20799	987,56	0,000538
52,00	760	102,0984	987,09	0,000529
53,00	760	107,1988	986,62	0,000521
54,00	760	112,5168	986,14	0,000512
55,00	760	118,0597	985,65	0,000504
56,00	760	123,8352	985,16	0,000496
57,00	760	129,8507	984,66	0,000489
58,00	760	136,1062	984,16	0,000481
59,00	760	142,6242	983,64	0,000474
60,00	760	149,4048	983,13	0,000467
61,00	760	156,4554	982,60	0,000460
62,00	760	163,791	982,07	0,000453
63,00	760	171,4191	981,54	0,000447
64,00	760	179,3397	981,00	0,000440
65,00	760	187,5754	980,45	0,000434
66,00	760	196,1261	979,90	0,000428
67,00	760	205,0069	979,34	0,000422
68,00	760	214,2251	978,78	0,000416
69,00	760	223,7959	978,21	0,000410
70,00	760	233,7267	977,63	0,000404
71,00	760	244,0176	977,05	0,000399
72,00	760	254,6984	976,47	0,000394
73,00	760	265,7694	975,88	0,000388
74,00	760	277,2453	975,28	0,000383
75,00	760	289,1338	974,68	0,000378
76,00	760	301,4498	974,08	0,000373
77,00	760	314,2008	973,46	0,000369
78,00	760	327,4019	972,85	0,000364
79,00	760	341,0755	972,23	0,000359
80,00	760	355,2217	971,60	0,000355
81,00	760	369,8554	970,97	0,000351
82,00	760	384,9917	970,33	0,000346
83,00	760	400,6454	969,69	0,000342
84,00	760	416,8243	969,04	0,000338
85,00	760	433,5582	968,39	0,000334
86,00	760	450,8396	967,73	0,000330
87,00	760	468,6985	967,07	0,000326
88,00	760	487,1426	966,41	0,000322
89,00	760	506,1866	965,74	0,000319

90,00	760	525,8532	965,06	0,000315
91,00	760	546,1499	964,38	0,000311
92,00	760	567,0991	963,70	0,000308
93,00	760	588,7084	963,01	0,000304
94,00	760	611,0002	962,31	0,000301
95,00	760	633,9896	961,62	0,000298
96,00	760	657,6916	960,91	0,000295
97,00	760	682,1286	960,20	0,000291
98,00	760	707,3157	959,49	0,000288
99,00	760	733,2603	958,78	0,000285
100,00	760	760	958,05	0,000282

**ANEXA 2: PARAMETRII A ȘI B AI ECUAȚIEI DEBYE-HÜCKEL
PENTRU SOLUȚII APOASE**

t, °C	A	B·10⁻⁸	t, °C	A	B·10⁻⁸
18	0,5053	0,3278	40	0,5262	0,3323
20	0,5115	0,3291	50	0,5373	0,3346
30	0,5161	0,3301			

**ANEXA 3: REFRACTIILE ATOMICE, DE GRUP, ALE
LEGĂTURILOR ȘI CICLURILOR, R (cm³/mol)**

Atomi, grupe, legături, cicluri	R cm ³ /mol	Atomi, grupe, legături, cicluri	R cm ³ /mol
H	1,028	C ₆ H ₅	25,359
C	2,591	CO în cetone	4,601
O în eter	1,764	COO	6,200
O în compuși hidroxilici	1,525	C-Cl	6,336
O în compuși carboxilici	2,211	S în R-SH	7,69
O în aldehide	1,607	OH	2,546
F	0,997	COOH	7,226
Cl	5,844	C≡N	5,415
Br	8,741	N în nitrili	3,118
I	13,900	N în amine aromatice primare	3,016
N în amoniac	2,48	N în amide	3,776
N în amine primare	2,332	C=C	1,575
N în amine secundare	2,502	C≡C	1,977
N în amine terțiare	2,840	cicluri de 3	0,614
NO ₂	6,713	cicluri de 4	0,317
ONO	7,237	cicluri de 5	-0,190
CH ₂	4,647	cicluri de 6	-0,150
CH ₃	5,653	cilcuri C ₈ -C ₁₅	0,55
C ₂ H ₅	10,300		

ANEXA 4: VALORILE FUNCȚIEI $10^4(n^2-1)/(n^2+2)$ PENTRU $n=1,300 - 1,699$

<i>n</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,30	1870	1876	1881	1887	1893	1898	1904	1910	1916	1921
1,31	1927	1933	1938	1944	1950	1955	1961	1967	1972	1978
1,32	1984	1989	1995	2001	2006	2012	2018	2023	2029	2034
1,33	2040	2046	2051	2057	2063	2068	2074	2079	2085	2090
1,34	2096	2102	2107	2113	2118	2124	2130	2135	2141	2146
1,35	2152	2157	2163	2168	2174	2179	2185	2190	2196	2202
1,36	2207	2212	2218	2224	2229	2234	2240	2245	2251	2256
1,37	2262	2267	2273	2278	2284	2289	2295	2300	2306	2311
1,38	2316	2322	2327	2333	2338	2344	2349	2354	2360	2365
1,39	2370	2376	2381	2387	2392	2397	2403	2408	2414	2419
1,40	2424	2430	2435	2440	2446	2451	2456	2462	2467	2472
1,41	2478	2483	2488	2494	2499	2504	2510	2515	2520	2525
1,42	2531	2536	2541	2546	2552	2557	2562	2568	2573	2578
1,43	2583	2588	2594	2599	2604	2609	2615	2620	2625	2630
1,44	2636	2641	2646	2651	2656	2662	2667	2672	2677	2682
1,45	2687	2693	2698	2703	2708	2713	2718	2724	2729	2734
1,46	2739	2744	2749	2754	2759	2764	2770	2775	2780	2785
1,47	2790	2795	2800	2805	2810	2815	2820	2826	2831	2836
1,48	2841	2846	2851	2856	2861	2866	2871	2876	2881	2886
1,49	2891	2896	2901	2906	2911	2916	2921	2926	2931	2936
1,50	2941	2946	2951	2956	2961	2966	2971	2976	2981	2986
1,51	2991	2996	3001	3006	3011	3016	3020	3025	3030	3035
1,52	3040	3045	3050	3055	3060	3065	3070	3074	3079	3084
1,53	3089	3094	3099	3104	3108	3113	3118	3123	3128	3133
1,54	3138	3142	3147	3152	3157	3162	3166	3171	3176	3181
1,55	3186	3190	3195	3200	3205	3210	3214	3219	3224	3229
1,56	3234	3238	3243	3248	3252	3257	3262	3267	3272	3276
1,57	3281	3286	3290	3295	3300	3304	3309	3314	3319	3323
1,58	3328	3333	3337	3343	3347	3351	3356	3361	3365	3370
1,59	3375	3379	3384	3389	3393	3398	3401	3407	3412	3416
1,60	3421	3426	3430	3435	3440	3444	3449	3453	3458	3462
1,61	3467	3472	3476	3481	3485	3490	3494	3499	3504	3508
1,62	3513	3517	3522	3526	3531	3535	3540	3544	3549	3553
1,63	3558	3562	3567	3572	3576	3580	3584	3589	3594	3598
1,64	3603	3607	3612	3616	3621	3625	3630	3634	3638	3643
1,65	3647	3652	3656	3661	3665	3670	3674	3678	2383	3687
1,66	3692	3696	3700	3705	3709	3714	3718	3722	3727	3731
1,67	3736	3740	3744	3749	3753	3757	3762	3766	3770	3775
1,68	3779	3783	3788	3792	3796	3801	3805	3809	3814	3818
1,69	3822	3826	3831	3835	3839	3844	3848	3852	3856	3861

**ANEXA 5: VALORILE MOMENTELOR DE GRUP (ÎN D) PENTRU
CALCULUL MOMENTELOR DE DIPOL CU SCHEMA VECTORIALĂ
(BENZEN, 25⁰ C)**

Grupare	$\mu_{C_6H_5-X}$	θ°	μ_{CH_3-X}	θ°
CN	-4,05	0	-3,47	0
NO ₂	-4,01	0	-3,10	0
CHO	-2,96	146	-2,49	125
COCH ₃	-2,96	132	-2,75	120
COOCH ₃	-1,83	110	-1,75	110
COOH	-1,70	106	-1,63	106
Cl	-1,59	0	-1,87	0
Br	-1,57	0	-1,82	0
I	-1,40	0	-1,65	0
CH ₃	0,37	0	0	0
OCH ₃	1,28	72	1,28	124
NH ₂	1,53	48,5	1,46	91
N(CH ₃) ₂	1,58	30	0,86	71

ANEXA 6: SPECTROSCOPIE DE IR; FRECVENȚE DE ABSORBȚIE

Valorile sunt date în numere de undă (cm ⁻¹) Notății: i – intens; m – mediu; s – slab, l – larg, asoc. – asociat; ✓ sim –simetric; as –asimetric; var -variabil						
Clasa de compuși	Vibrații de valență			Vibrații de deformare în plan		
	Banda	Int.	Atribuire	Banda	Int.	Atribuire
Alcani	2850-3000	i	CH ₃ , CH ₂ și CH 2 sau 3 benzi	1350-1470 1370-1390 720-725	m m s	CH ₂ și CH ₃ deformare CH ₃ deformation CH ₂ deformare în afara planului
Alchene	3020-3100 1630-1680 1900-2000	m m-s i	=C-H și =CH ₂ (ascuțit de obicei) C=C (simetria reduce intensitatea) C=C as	880-995 780-850 675-730	i m m	=C-H și =CH ₂ (deformare în afara planului) cis-RCH=CHR
Alchine	3300 2100-2250	i m-s	C-H (ascuțit de obicei) C=C (simetria reduce intensitatea)	600-700	i	C-H deformare
Arene	3030 1600 și 1500	var m-s	C-H (pot fi mai multe benzi) C=C (în ciclu) (2 benzi) (3 dacă sunt conjugate)	690-900	i-m	C-H deformare în plan
Alcooli și fenoli	3580-3650 3200-3550 3500-3600 970-1250	var i i i	O-H (liber), de obicei ascuțit larg O-H (asociat intermolecular: dimer și polimer) O-H (asociat intramolec: polioli) C-O (eteri)	1330-1430 650-770	m m-s	O-H deformare (în-plan) O-H deformare (în afara planului)
Amine	3400-3500 aromatice 3300-3400 alifatice 1000-1250	s s m	N-H, 2 benzi N-H C-N	1550-1650 660-900	m-i var	NH ₂ (greu de detectat) NH ₂ și N-H deformare în afara planului
Aldehyde și Cetone	2690-2840 (2 benzi) 1720-1740 1710-1720 1690 1675 1745	m i i i i i	C-H (aldehyde C-H) C=O (aldehyde saturate) C=O (cetone saturate) arilcetone α,β-nesaturate ciclopentanonă	1350-1360 1400-1450 1100	i i m	α-CH ₃ deformare α-CH ₂ deformare C-C-C deformare

	1780	i	ciclobutanonă			
Acizi carboxilici și derivații lor	2500-3300 (acizi)	i	O-H (liber, ascuțit)	1395-1440	m	C-O-H deformare
	1705-1720 (acizi); 1740-1800 1210-1320 (acizi) 1785-1815 (halogenuri acide) 1750 și 1820 (anhidride) 1040-1100 1735-1750 (esteri) 1000-1300 Acetații: 1230-1260 1630-1695 (amide)	i i m-i i i i i i i	C=O (dimer); C=O (liber) O-C (uneori 2-peakuri) C=O C=O (2-benzi) O-C C=O O-C (2-benzi) CCO C=O (amide o bandă)			
Nitrili Izocianați, Izotiocianați, Imide, Azide și Cetene	2240-2260 2100-2270	m m	C≡N (ascuțit) -N=C=O, -N=C=S -N=C=N-, -N ₃ , C=C=O	1500-1560	m	N-H

Alte grupe funcționale

Grupa funcțională	Absorbția caracteristică
Compuși cu sulf	
S-H tioli	2550-2600 cm^{-1} (s și ascuțit)
S-OR esteri	700-900 cm^{-1} (i)
S-S disulfidă	500-540 cm^{-1} (s)
C=S tiocarbonil	1050-1200 cm^{-1} (i)
S=O sulfoxid sulfonă acid sulfonic clorură sulfonică sulfat	1030-1060 cm^{-1} (i) 1325± 25 (as) și 1140± 20 (sim) (ambele i) 1345 (i) 1365± 5 (as) și 1180± 10 (sim) (ambele i) 1350-1450 (i)
Compuși cu fosfor	
P-H fosfine	2280-2440 cm^{-1} (m și ascuțit) 950-1250 cm^{-1} (s) P-H deformare
(O=)PO-H acid fosfonic	2550-2700 cm^{-1} (m)
P-OR esteri	900-1050 cm^{-1} (i)
P=O oxid fosfină fosfonat fosfat amidă fosforică	1100-1200 cm^{-1} (i) 1230-1260 cm^{-1} (i) 1100-1200 cm^{-1} (i) 1200-1275 cm^{-1} (i)
Compuși cu siliciu	
Si-H silani	2100-2360 cm^{-1} (i)
Si-OR	1000-11000 cm^{-1} (i și larg)
Si-CH₃	1250± 10 cm^{-1} (i și ascuțit)
Compuși cu azot și oxigen	
=NOH oxime O-H (stretch) C=N N-O	3550-3600 cm^{-1} (i) 1665± 15 cm^{-1} 945± 15 cm^{-1}
N-O aminooxid alifatic aromatic	960± 20 cm^{-1} 1250± 50 cm^{-1}
N=O nitrozo nitro	1550± 50 cm^{-1} (i) 1530± 20 cm^{-1} (as) și 1350± 30 (sim)

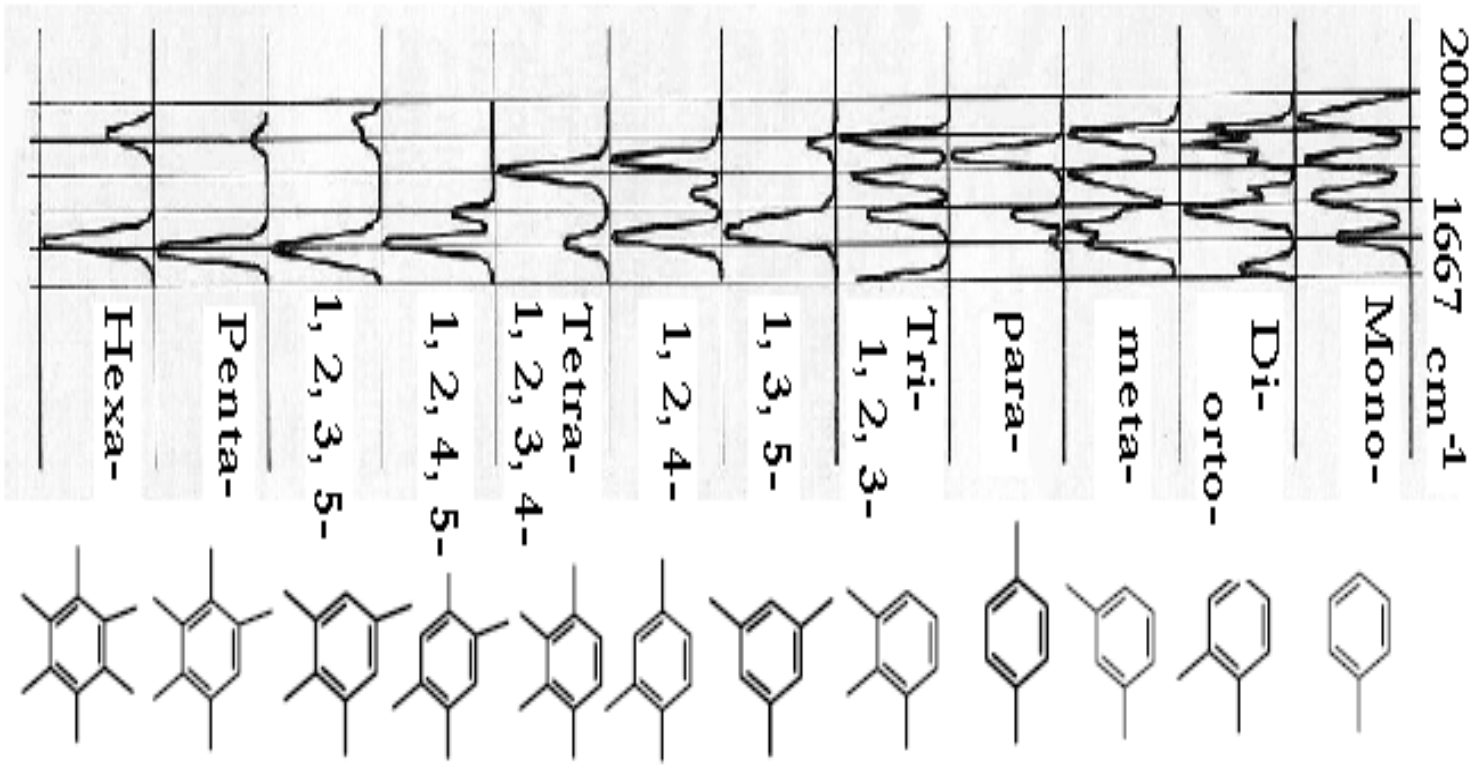
Alchene substituie

Alchene substituie	Vibrații de valență			Vibrații de deformare		
	Banda	Int.	Atribuire	Banda	Int.	Atribuire
R-CH=CH₂	3010-3040 și 3075-3095 1645	m m	=C-H (2-benzi) C=C	905-920 și 985-1000 1280-1320 și 1410-1420	i și i m și m	=C-H deformare
Di-Alchil (cis) RCH=CHR	3010-3040 1658	m m	=C-H C=C (simetria reduce intensitatea)	680-730	i	=C-H deformare
(trans) RCH=CHR	3010-3040 1675	m m	=C-H C=C (simetria reduce intensitatea)	960-970 și 1295-1310	i și m	=C-H deformare
(geminal) R₂C=CH₂	3075-3095 1653	m m	=C-H C=C	885-895 și 1410-1420	ambele i	=C-H deformare
Tri-Alchil R₂C=CHR	3010-3040 1670	m m	=C-H C=C	790-840	i	=C-H deformare

Arene substituie

Arene Substituie	Vibrații de valență			Vibrații de deformare		
	Banda	Int.	Atribuie	Banda	Int.	Atribuie
Mono-Alchil (R-C₆H₅)	3000-3070 1500-1600	m m-s	C-H (2 sau 3-benzi) C=C (ciclu, 2 sau 3-benzi)	730-770 și 680-720 950-1225 (2 sau 3 benzi)	i și i s și ascuțit	=C-H deformare (în afara planului) (în plan și torsiune în ciclu)
Di-Alchil (R₂C₆H₄) orto meta para	3000-3070 1500-1600 1500-1600 1500-1600	m m m m	C-H (2 sau 3-benzi) C=C (ciclu, 2 sau 3-benzi) C=C (ciclu, 2 sau 3-benzi) C=C (ciclu, de obicei 2-benzi)	735-770 685-720 și 750-810 și 810-900 800-860	i i și i și m i	C-H deformare (în afara planului) și torsiune în ciclu (meta)
Tri-Alchil (R₃C₆H₃) <u>1,2,3-</u> <u>1,2,4-</u> <u>1,3,5-</u>	3000-3070 1500-1600 1500-1600 1500-1600	m m m m	C-H (2 sau 3-benzi) C=C (ciclu, 2 sau 3-benzi) C=C (ciclu, 2 sau 3-benzi) C=C (ciclu, de obicei 2-benzi)	685-720 și 750-810 800-860 și 820-900 685-720 și 820-900	m și i i și m m și i	=C-H deformare (în afara planului) și torsiune în ciclu (molecule simetrice)
Tetra-Alchil (R₄C₆H₂) <u>1,2,3,4-</u> <u>1,2,3,5-</u> <u>1,2,4,5-</u>	3000-3070 1500-1600 1500-1600 1500-1600	m m m m	C-H (2 sau 3-benzi) C=C (ciclu, 2 sau 3-benzi) C=C (ciclu, 2 sau 3-benzi) C=C (ciclu, de obicei 2-benzi)	800-840 840-880 840-880	i i i	=C-H deformare (în afara planului)
Penta-Alchil (R₅C₆H)	3010-3040 1670	m m	=C-H C=C	840-880	i	=C-H deformare (în afara planului)

Forma peakului:



Acizi carboxilici și derivații săi

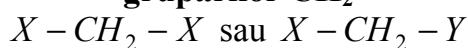
Derivat ce conține gruparea C=O	Absorbția grupării carbonil	Observații
Halogenuri acide (RCOX) X = F X = Cl X = Br	C=O vibrație de valență 1860 ± 20 cm ⁻¹ 1800 ± 15 cm ⁻¹ 1800 ± 15 cm ⁻¹	Ca regulă generală: grupări cu efecte mezomere și inductive donoare de electroni deplasează banda carbonilică spre frecvențe mai mici, iar cele cu efect inductiv atrăgător de electroni, spre frecvențe mai mari. Asocierea prin legături de hidrogen deplasează spre frecvențe mai mici.
Anhidride acide, (RCO)₂O aciclice -ciclu de 6 atomi -ciclu de 5 atomi	C=O (2 benzi) 1750 și 1820 cm ⁻¹ 1750 și 1820 cm ⁻¹ 1785 și 1865 cm ⁻¹	
Esteri și Lactone (RCOOR') esteri -lactonă cu 6 atomi -lactonă cu 5 atomi -lactonă cu 4 atomi	C=O 1740 cm ⁻¹ ± 10 cm ⁻¹ 1740 cm ⁻¹ ± 10 1765 cm ⁻¹ ± 5 1840 cm ⁻¹ ± 5	
Amide și Lactame (RCONR₂) -amide -lactamă cu 6 atomi -lactamă cu 5 atomi -lactamă cu 4 atomi	C=O bandă 1510 - 1700 cm ⁻¹ (2 benzi) 1650 ± 15 (o bandă) 1670 ± 10 (o bandă) 1700 ± 15 1745 ± 15	

ANEXA 7: SPECTROSCOPIE DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ (¹H-RMN)

Deplasări chimice medii al unor grupe CH₃, CH₂ și XH, δ (ppm)

Grupe CH ₃		Grupe CH ₂	
CH ₃ -C	0,8-1,9	-CH ₂ - (ciclic)	0,2-2,5
CH ₃ -C=	1,6-2,7	-CH ₂ - (aciclic)	1,2-1,4
CH ₃ -C≡	1,8-2,1	-CH ₂ -Hal	1,3-1,9
CH ₃ -S	2,0-2,6	-CH ₂ -CO	2,1-2,4
CH ₃ -Ar	2,1-2,8	-CH ₂ -N	2,4-3,5
CH ₃ -N	2,7-3,1	-CH ₂ -Ar	2,6-3,0
CH ₃ -O	3,2-1,0	-CH ₂ -O	3,4-4,4
CH ₃ -Hal	2,2-4,3	CH ₂ =C (neconjugat)	4,6-5,0
		CH ₂ =C (conjugat)	5,3-5,7
Grupe CH		Grupe XH	
-CH- (aciclic)	1,4-1,9	R-OH	1,4-5,2
-CH-CO	2,4-2,7	Ar-OH	4,5-12,5
-CH-Ar	2,8-3,1	C=C-OH	15,0-16,0
-CH-S	3,1-3,2	-COOH	9,7-13,0
-CH-O	3,8-5,1	-C=N-OH	8,8-10,2
-CH- (ciclic)	3,9-4,5	R-NH-	0,4-1,8
-CH-Hal	4,0-4,2	Ar-NH-	3,4-4,0
-CH= (neconj.)	5,2-5,7	-CO-NH-	5,5-8,5
-CH= (conj.)	5,7-6,7	R-NH- și R-NH ⁺	7,1-7,7
-CH- (aromatic)	6,2-8,6	Ar-NH- și Ar-NH ⁺	8,5-9,5
-CH-O	9,5-10,1	R-SH	1,1-1,5
CH≡C-	2,4-3,1	Ar-SH	3,0-4,0

Constante de ecranare aditive (σ_i) pentru calculul deplasărilor chimice ale grupărilor CH₂



$$\delta_{CH_2} = 0,23 + \sum \sigma_i$$

Substituient	σ_i (ppm)	Substituient	σ_i (ppm)
-R	0,47	-OR	2,36
-C=C	1,32	-O-CO-R	3,13
-C≡C-	1,44	-O-C ₆ H ₅	3,23
-C ₆ H ₅	1,85	-F	4,00
-NR ₂	1,57	-Cl	2,53
-NH-CO-R	2,27	-Br	2,33
-NO ₂	3,80	-I	1,82
-SR	1,64	-COOR	1,55
-CO-R	1,70	-CO-NR ₂	1,59
-OH	2,56	-CO-C ₆ H ₅	1,84
-CN	1,70		

Exemplul 1: pentru $Cl - CH_2 - Cl$

$$\delta = 0,23 + 2,53 + 2,53 = 5,29 \text{ ppm și observat: } 5,30 \text{ ppm}$$

Exemplul 2: pentru $C_6H_5 - CH_2 - O - CO - CH_3$

$$\delta = 0,23 + 1,85 + 3,13 = 5,21 \text{ ppm și observat: } 5,10 \text{ ppm}$$

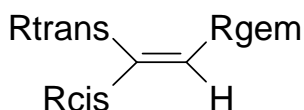
Exemplul 3: pentru $Cl - CH - CO - CH_3$



$$\delta = 0,23 + 0,47 + 2,53 + 1,70 = 4,93 \text{ ppm și observat: } 5,11 \text{ ppm}$$

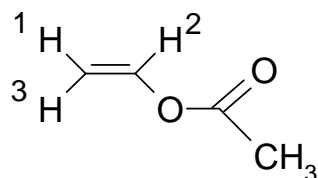
Constante aditive (Z_i) pentru calculul deplasărilor chimice ale protonilor olefinici

$$\delta = 5,25 + \sum Z_i$$



Substituent (R)	$Z_{R_{gem}}$ (ppm)	$Z_{R_{cis}}$ (ppm)	$Z_{R_{trans}}$ (ppm)
-alchil	0,44	-0,26	-0,29
-alchil (ciclu)	0,69	-0,25	-0,28
-CH ₂ -OR	0,67	-0,02	-0,07
-CH ₂ -NR ₂	0,58	-0,10	-0,08
-CH ₂ -X	0,70	0,11	-0,04
-C=C-	1,00	-0,09	-0,23
-C ₆ H ₅	1,35	0,37	-0,10
-CHO	1,02	0,95	1,17
-CO-R	1,10	1,13	0,81
-COOH	1,00	1,35	0,56
-COOR	0,84	1,15	0,56
-CN	0,23	0,78	0,58
-OR	1,18	-1,06	-1,28
-O-CO-R	2,09	-0,40	-0,67
-NR ₂	0,69	-1,19	-0,31
-NO ₂	1,87	1,30	0,62
-F	1,54	-0,40	-1,02
-Cl	1,00	0,19	0,03
-Br	1,04	0,40	0,55
-I	1,14	0,81	0,88
-SiR ₃	0,90	0,90	0,60
-SR	1,11	-0,29	-0,13
-SO ₂ -R	1,55	1,16	0,93

Exemplul 1:

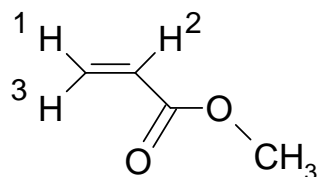


$$\delta_{H1} = 5,25 - 0,67 = 4,58 \text{ ppm și observat: } 4,55 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H2} = 5,25 + 2,09 = 7,34 \text{ ppm și observat } 7,25 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H3} = 5,25 - 0,40 = 4,85 \text{ ppm și observat: } 4,85 \text{ ppm}$$

Exemplul 2:



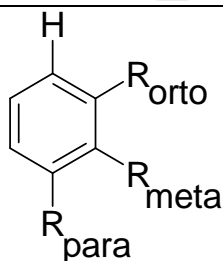
$$\delta_{H1} = 5,25 + 0,56 = 5,81 \text{ ppm și observat: } 5,82 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H2} = 5,25 + 0,84 = 6,09 \text{ ppm și observat: } 6,14 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H3} = 5,25 + 1,15 = 6,40 \text{ ppm și observat: } 6,42 \text{ ppm}$$

Constante aditive (c_i în ppm) pentru calculul deplasărilor chimice ale protonilor olefinici

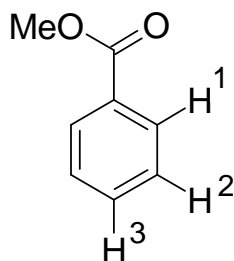
$$\delta = 7,27 + \sum c_i$$



Substituient (R)	$c_i(orto)$	$c_i(meta)$	$c_i(para)$
-alchil	-0,14	-0,06	-0,17
-CH ₂ -OH	-0,07	-0,07	-0,07
-CHO	0,56	0,22	0,29
-CO-R	0,62	0,14	0,21
-COOH	0,85	0,18	0,27
-COOR	0,71	0,10	0,21
-CN	0,23	0,78	0,58
-OH	-0,56	-0,12	-0,45
-OCH ₃	-0,48	-0,09	-0,44
-O-CO-R	-0,25	0,03	-0,13
-NH ₂	-0,75	-0,25	-0,65
-NR ₂	-0,66	-0,18	-0,67

-NH-CO-R	0,12	-0,07	-0,28
-NO ₂	0,95	0,26	0,38
-F	-0,26	0,00	-0,04
-Cl	0,03	-0,02	-0,09
-Br	0,18	-0,08	-0,04
-I	0,39	-0,21	0,00
-SiR ₃	0,22	-0,02	-0,02
-SR	0,37	0,20	0,10

Exemplul 1:

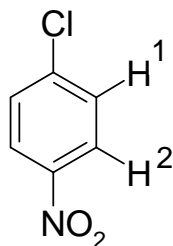


$$\delta_{H_1} = 7,27 + 0,71 = 7,98 \text{ ppm și observat: } 8,03 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_2} = 7,27 + 0,10 = 7,37 \text{ ppm și observat: } 7,42 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_3} = 7,27 + 0,21 = 7,48 \text{ ppm și observat: } 7,53 \text{ ppm}$$

Exemplul 2:



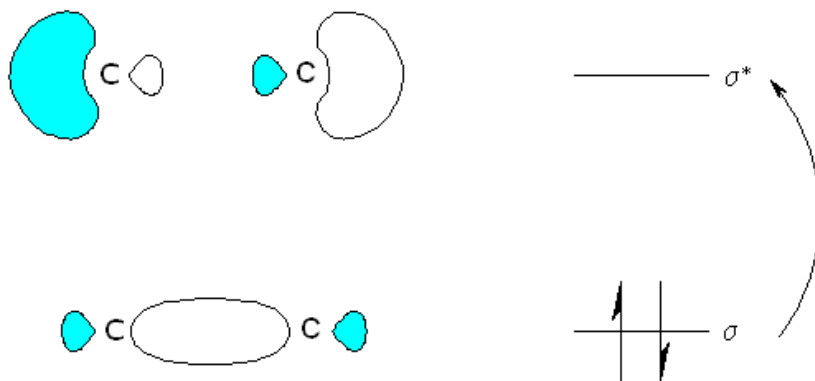
$$\delta_{H_1} = 7,27 + 0,03 + 0,26 = 7,56 \text{ ppm și observat: } 7,50 \text{ ppm}$$

$$\delta_{H_2} = 7,27 + 0,95 - 0,02 = 8,20 \text{ ppm și observat: } 8,20 \text{ ppm}$$

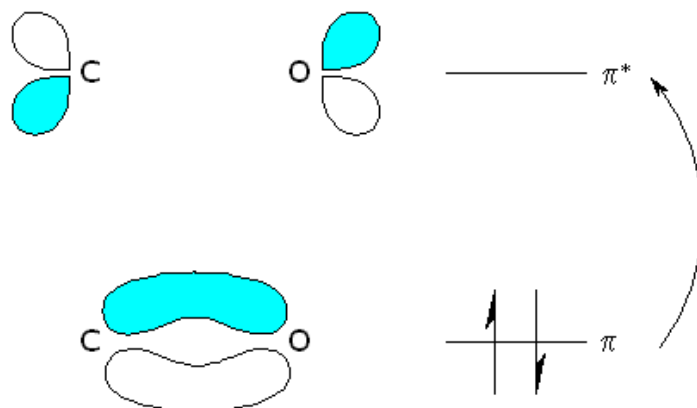
ANEXA 8: SPECTROSCOPIE DE ULTRAVIOLET-VIZIBIL

Tipuri de tranziții

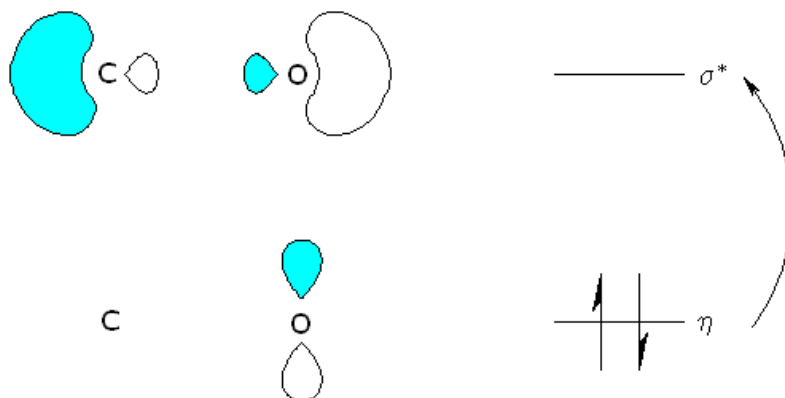
1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$

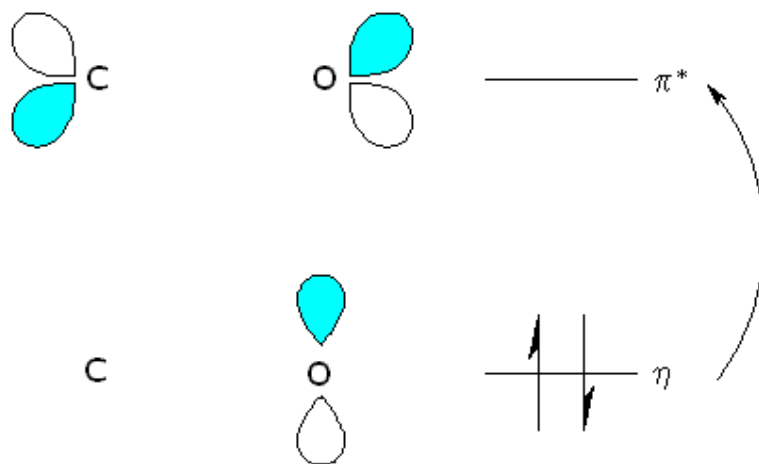


2. $\pi \rightarrow \pi^*$



3. $n \rightarrow \sigma^*$



4. $n \rightarrow \pi^*$ 

BIBLIOGRAFIE

- Albright T.A., Burdett J.K., „Problems in molecular orbitals theory”, Oxford Univ. Press, New York, (1992).
- Atkins P.W., „Quanta: A handbook of concepts”, Oxford University Press, (1991).
- Atkins P.W., de Paula J., „Chimie Fizică”, seria Atkins, Editura A. G. I. R., București, (2003).
- Avram M., Mateescu Gh. D., „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică”, ed. Tehnică, București, (1968).
- Balaban A.T., Banciu M., Pogany I., „Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică”, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, (1983).
- Bâtcă A., „Chimie anorganică modernă în întrebări și răspunsuri”, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, (1981).
- Bernath P. F., “Spectra of Atoms and Molecules”, Oxford Univ. Press, New York, (1995).
- Bohm D., “Quantum Theory”, Dover, New York, (1989).
- Burmistrova O.A., Karapetrant M.H., Karetnikov S., „Lucrări practice de chimie fizică”, Ed. Vyshayaskola, Moscova, (1963).
- Cădariu I., „Chimie fizică (1): Structura atomilor și moleculelor”, Ed. Tehnică, București, (1967).
- Ceașescu D., Chiriac A., „Intervale de încredere. Precizia măsurătorilor”, Ed. Mirton, Timișoara, (2002).
- Chase D.B., Rabolt J.F., “Fourier Transform Raman Spectroscopy: From Concept to Experiment”, Academic Press, San Diego, CA (1994).
- Chiriac A., Chiriac V., „Curs de chimie – fizică generală”, Ed. Universității de Vest, Timișoara, (1987).
- Chiriac A., Putz M.V., Chiriac A.V. (Editori) "Louis de Broglie și Misterul Cuantic", Editura Mirton, Timișoara (2008).
- Chiriac A., Radovan C., Dascălu D., Chiriac A.V., „Compediu de chimie generală pentru licență”, Ed. Universității de Vest, Timișoara, (2005).
- Chiriac V., Chiriac A., Chiriac A.V., „Teste de chimie anorganică”, Ed. Mirton, Timișoara, (1999).
- Chiriac V., Chiriac A.V., Dascălu D., Isac D., „Curs de chimie generală”, Ed. Mirton, Timișoara, (2003).
- Coulson C.A., “Valence”, Oxford University Press, (1965).
- Coulson C.A., „The shape and structure of molecules”, Oxford Univ. Press, New York, (1982).
- Cureanu M., „Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară”, ed. Științifică, București, (1989).
- DeKock, R. L.; Gray, H. B., “Chemical Structure and Bonding”, University Science Books: Sausalito, CA, (1989).

- Drago R.S., "Physicals Methods for chemists", W.B. Saunders Company, Philadelphia (1992).
- Drago R.S., "Physicals Methods in Chemistry", W.B. Saunders Company, London (1981).
- Drăgulescu C., Petrovici E., "Introducere în Chimia anorganică modernă", Ed. Facla, Timișoara, (1973).
- Emil P., „Introducere în studiul materialelor electronice”, litografiată I.P.T., Timișoara, (1980).
- Gillespie R.J., "Molecular geometry", Van Nostrand Reinhold, London, (1972).
- Grant G.H., Richards W.G., "Computational Chemistry" Oxford University Press (1995).
- Herzberg G., "Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules" și "Molecular Spectra and Molecular Structure II. IR and Ramann spectra of polyatomic molecules", Van Nostrand, New York, (1995).
- House J.E., „Fundamentals of Quantum Chemistry”, Elsevier Academic Press, Oxford, (2004).
- Irodov I., "Culegere de exerciții de fizică atomică și nucleară", Ed. Afomizdat, Moskova, (1971).
- Isac V., Onu A., Teodoru C., Nemțoi Gh., „Lucrări practice de chimie fizică”, Ed. Știința, Chișinău, (1995).
- Jean Y., „An Introduction to Molecular Orbitals”, Oxford Univ. Press, New York, (1993).
- Johnson C.S., Pedersen L.G., "Problems and solutions in quantum chemistry and physics", Dover, New York, (1986) .
- Julg A., „Chimie cuantică”, Ed. Științifică, București, (1971).
- Julg A., Julg O., "Exercices de chimie quantique", Ed. Dunod, Paris, (1967).
- Landan L.D., Kitaigorodski, "Molecule", Ed. Nauka, Moscova, (lb. rusă), (1982).
- Lazea M, Chiriac A., Putz M.V. "Exerciții și Probleme de Chimie Generală – Structura Materiei", Editura Universității de Vest, Timișoara (2009).
- Leach A.R., „Molecular modelling Principles and applications”, Longman, Harlow, (2000).
- Levine I.N., "Quantum Chemistry", Prentice Hall: Upper Saddle River, (2000).
- Lide D.R., (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, Section 10, CRC Press, Boca Raton, (2007).
- Lide D.R., Handbook of Chemistry and Physics, C.R.C. Press, (2007).
- Lindon, J.C., Tranter, G.E., Holmes, J.L., "Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry", Academic Press, (2000).

- Lowe J.P., “Quantum Chemistry”, Academic Press, Boston, (1993).
- Lowe J.P., Peterson K.A., „Quantum Chemistry”, Elsevier Academic Press, (2006).
- Luca E., Bărboiu V., „Analiză structurală prin metode fizice”, Ed. Academiei, București, (1984).
- Mager S., “Analiză Structurală Organică”, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, (1979).
- Marcu G., Brezeanu Maria, Bejan Cornelia, Bâtcă Agneta, Cătineanu Rodica, „Chimie anorganică”, Ed. Didactică și Pedagogică, București, (1992).
- Metz C.R., “Schaum's 2000 Solved Problems in Physical Chemistry”, McGraw-Hill Book Co., New York, (1990) .
- Minkine V., Simkine B., Miniaev R., “Theorie de la structure moleculaire”, Ed. Moscou, (1982).
- Mishchenko R.P., Revsehya A.A., Ponomaveroi A.M., „Lucrări practice de chimie fizică”, Ed. Khjmia, Leningrad, (lb. rusă), (1982).
- Murgulescu I.G., „Introducere în chimie fizică. Vol 1.1 Atomi. Molecule. Legătura chimică”, Ed. Academiei, București, (1976).
- Murgulescu I.G., „Introducere în chimie fizică. Vol 1.2 Structura și proprietățile moleculelor”, Ed. Academiei, București, (1978).
- Murrel J.N., Kettle S.F.A., Tedder J.M., “The Chemical Bond”, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- Murrel J.N., Kettle S.F.A., Tedder J.M., “Valence Theory”, John Wiley & Sons, London, (1965).
- Murrel, J. N., Kettle și Tedder, “The Chemical Bond”, John Wiley & Sons, (1985).
- Nakamoto, K., “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry”, Wiley, New York, (1997).
- Nenițescu C.D., „Chimie generală”, Ed. Didactică și Pedagogică, București, (1979).
- Niac G., Voiculescu V., Bâldea I., Preda M., „Formule, tabele, probleme de chimie fizică”, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, (1984).
- Orchin M., Jaffe H.H.,”The importance of antibonding orbitals”, Houghton Mifflin Company, Boston, (1967).
- Pannetier G., Souchay P., “Chimie Physique General Vol I”, Ed. Masson, Paris (1964).
- Pauling L., “Chimie generală”, Ed. Științifică București, (1972).
- Pauling L., „The Nature of Chemical Bond”, Cornell University Press, Itacha, (1960).
- Pauling L., Pauling P., „Chemistry”, W.E. freeman and Co., San Francisco, (1975).

- Pauling L., Wilson E.B., „Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry”, Dover, New York, (1985).
- Popov D., Putz M.V., Zaharia I. "Informația Cuantică în Sisteme Multiparticulă", Editura Politehnică, Timișoara (2008).
- Poraicu M., Merca E., Davidesen C., Păcuraru C., Pârlca Gh., „Lucrări practice de chimie fizică”, Lit. IPT, Timișoara, (1985).
- Putz M.V. "Absolute and Chemical Electronegativity and Hardness", Nova Publishers Inc., New York, USA (2008).
- Putz M.V. "Structura Nanosistemelor Cuantice", Editura Universității de Vest, Timișoara (2006).
- Putz M.V. (Editor) "*Advances in Quantum Chemical Bonding Structures*", Transworld Research Network, Kerala, India (2008).
- Putz M.V. (Editor) "Quantum Frontiers of Atoms and Molecules", NOVA Science Publishers, Inc. , New York, USA (2010).
- Putz M.V., Borcan F., Lacrămă A.M. (Editori) "Cercul Principiilor – Vol. I", Editura Universității de Vest, Timișoara (2007).
- Putz M.V., Chiriac, A. (Editori) "Einstein și Moștenirea Cuantică", Editura Mirton, Timișoara (2005).
- Robinson J.W., “Practical Handbook of Spectroscopy”, CRC Press: Boca Raton, FL, (1991).
- Sahini V.Em., Hillebrand M., “Chimie Cuantică în Exemple și Aplicații”, Ed. Acad. Române, București,(1985).
- Salem L., „Electrons in Chemical Reactions; First Principles.”, John Wiley & Sons, New York, (1985).
- Schrader B., “Infrared and Raman Atlas of Organic Compounds”, second edition, VCH, New York, (1989).
- Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H., „Chimie anorganică”, Ed. Tehnică, București, (1998).
- Slater J.C., „Electronic Structure of molecules”, McGraw-Hill. Book Company, New York, (1963).
- Tatevskiv V.M., “Structura moleculelor”, Ed. Khimia, Moscova, (lb. rusă),(1977).
- Wayne R.P., “Chemical Instrumentation”, Oxford University Press, (1994).
- Webster B., “Chemical Bonding Theory”, Blackwell: Oxford, (1990).
- Zaidel A.N., Ostrovskaia G.V., Ostrovski I.I., „Tehnică și practica spectroscopiei”, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, (1984).
- Zsako I., “Chimie-fizică. Structura atomilor și moleculelor”, Ed. Didactică și Pedagogică, București, (1970).

INDEX SELECTIV

1

^{12}C , 148
 ^{13}C , 148, 149, 150
 ^{14}N , 148, 149
 ^{15}P , 148
 ^{16}O , 148
 ^1H , 6, 8, 148, 149, 150, 151, 152, 154, 156, 157, 158, 159, 161, 257

9

^9F , 148

A

abaterea pătratică medie, 166, 168
 abaterea standard, 7, 167, 173
 absorbanta, 124, 129, 131, 133, 134, 138
 absorbție, 13, 20, 79, 112, 113, 114, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 130, 131, 132, 133, 137, 138, 140, 141, 143, 188
 acetatul de etil, 151, 152
 acetilenă, 116
 acidul butanoic, 141
 amprenta digitală, 140
 analiza calitativă, 128
 analiza cantitativă, 128
 apă distilată, 130, 190
 atom, 35, 55, 67, 74, 75, 79, 82, 83, 84, 86, 88, 98, 99, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 109, 110, 151, 155, 220, 227
 atomii hidrogenoizi, 73
 atomul de Hidrogen, 27, 28, 58
 Avogadro, 176, 180, 182

B

benzi de absorbție, 114
 Born, 46, 85
 Bouguer, 123
 Bunsen, 112

C

$\text{C}=\text{C}$, 140, 247, 250, 251, 253, 254, 257, 258
 $\text{C}=\text{O}$, 140, 250, 251, 256
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 146
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, 144
 C_6H_6 , 181, 226, 241
 C_7H_8 , 141, 157
 câmp central, 28
 câmp electric, 179, 180, 181, 205
 câmpul indus, 148
 carboxil, 116
 catastrofă ultravioletă, 13
 Cauchy, 188
 CCl_4 , 138, 139, 204, 207
 centrul de masă, 118, 119

CH_2 , 155, 226, 247, 250, 253, 257, 258, 259
 CH_3 , 150, 155, 203, 226, 240, 247, 249, 250, 252, 257
 Cl_2 , 135
 CO , 143, 144, 226, 247, 257, 258, 259, 260
 Coeficientul molar de extincție, 124
 coeziune, 220, 221
 Colorimetria, 121
 condiția de cuantificare, 28
 condiția de echilibru, 30
 condiția de normalizare, 36, 43, 59
 condiția de orto-normare, 49
 conducție, 64
 conductorii electrici, 179
 constanta de ecranare, 34, 152
 Constanta de forță, 136, 143
 constantă de normare, 90
 constanta dielectrică, 180, 181, 182, 183, 201, 212
 constanta lui Boltzmann, 15
 constanta lui Planck, 16
 constante de cuplaj, 153
 coordonată, 26, 28, 36, 38, 45, 51, 52, 54, 87
 coordonate sferice, 88
 corp negru, 13, 18, 77
 Cu^{2+} , 130
 cuante de energie, 16
 cuantificarea Bohr, 21, 31
 cuartet, 111
 cuplaj Russell-Saunders, 104
 Cuplajul J-J, 104
 curba de etalonare, 128
 curgere laminară, 228
 curgere turbulentă, 228
 $\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}$, 161

D

de Broglie, 5, 22, 23, 24, 25, 26, 36, 63, 67, 74, 77, 263
 delta-Kronecker, 49
 densitate de repartiție, 172
 densitatea spectrală, 13, 19, 20, 21
 deplasare chimică, 151, 153, 155, 156
 diclorotoluen, 116
 dielectrics, 180, 183
 dipol indus, 181, 205
 Dirac, 37, 38, 39, 40
 dispersia luminii, 137
 distribuții, 37
 dublet, 111, 154, 157

E

ecuația lui Clausius-Mosotti, 180
 ecuația lui Debye, 180
 ecuația Schrödinger, 5, 38, 40
 ecuația temporală, 50, 91, 92
 efect de ecranare, 157
 Ehrenfest, 5, 50, 52
 eigen-funcții, 47, 48
 eigen-soluții, 63
 eigen-stare, 46
 eigen-valori, 5, 41, 47, 48, 52

Einstein, 5, 20, 22, 23, 32, 266
 electroacceptor, 203
 electron, 28, 41, 69, 70, 71, 72, 74, 75, 76, 79, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 92, 98, 99, 100, 102, 104, 105, 107, 110, 125
 electroni conjugați, 127
 electroni de valență, 106, 107, 113
 emisie, 13, 20, 76, 113, 114, 137
 energia cinetică, 29, 70, 74, 76, 81
 energia de ionizare, 71
 energia de legătură, 67
 energia de vibrație, 117
 energia termică, 15, 16
 energie, 13, 18, 22, 28, 29, 38, 39, 40, 57, 63, 70, 75, 76, 77, 78, 79, 82, 84, 86, 103, 104, 114, 133, 134, 135, 137, 143, 144, 148, 182
 energie electromagnetică, 13
 energie termică, 13
 eroare, 169, 170, 176
 Eroarea relativă, 212
 erori experimentale, 128
 etanol, 127, 151, 152

F

Fabry-Pérot, 187
 FeCl₃, 130
 fenil, 203
 filament de W, 137
 forța, 30
 Forța centrifugă, 72
 forțele electrostatice, 103
 forțele magnetice, 103
 fotoemisia, 70, 71
 Fotometria, 121
 fotoni, 31, 41, 68, 69, 74, 75, 76, 77
 Fourier, 26, 113, 137, 156, 263
 fracția molară, 186, 202, 208, 209, 210
 frecare vâscoasă, 229
 frecvența clasică, 32
 Frecvența relativă, 170
 funcția de repartiție, 167
 funcția de undă, 36, 41, 42, 43, 47, 56, 59, 63, 80, 81, 85, 90, 92, 93, 96, 98, 99, 100, 101, 102
 funcție de lucru, 76
 funcție de undă staționară, 54, 55
 funcție proprie, 42

G

Gauss, 56, 57, 166, 168
 gradient, 30
 grupare carbonil, 141
 gruparea metil, 117

H

H₂, 134, 139, 181
 H₂O, 116, 118, 241
 H₃PO₄, 150
 Hamiltonian, 46, 51, 52, 62, 87
 Hartree, 29
 HBr, 135
 HCl, 118, 135, 143, 241

HCN, 115
 He⁺, 75, 78, 84, 99, 100, 102
 Heisenberg, 5, 6, 26, 27, 28, 33, 80, 81
 hermitic, 45, 46, 47, 48, 49, 50
 hermiticitate, 46, 48
 hexan, 127, 207, 209
 hibridizarea sp², 204
 hibridizat, 141
 Hidrogen, 5, 28, 33, 53, 56, 57, 219
 histogramă, 171, 178
 Hückel, 240
 Hund, 105

I

impuls, 28, 38, 40, 45, 50, 51, 52, 77, 82, 84
 impulsul unghiular, 32
 indicele de refracție, 181, 184, 185, 186, 188, 191, 192, 194, 195, 196, 198, 199, 213, 235, 236, 238, 239
 infraroșu, 113, 114, 132, 133, 139, 140, 263
 integrala radială, 33, 58
 interacția spin – orbită, 104
 interferometru, 200
 interogațiile Kantiene, 52
 interval de frecvențe, 112
 ionizare, 71, 75, 114
 IR, 6, 8, 68, 132, 133, 134, 135, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 159, 160, 161, 205, 206, 250, 264
 IR – apropiat, 132
 IR – îndepărtat, 132
 IR – mediu, 132
 izomerul para, 238

K

Kaysers, 134
 KBr, 132, 138
 Kirchoff, 112
 Klein-Gordon, 5, 38, 39, 41

L

lama Laurent, 216
 Lambert-Beer, 6, 123, 124, 127, 128, 129, 130
 lampa de mercur, 198
 Laplacian, 56
 legături duble, 127, 185
 legături triple, 141
 Legea lui Stefan – Boltzman, 77
 legea lui Hooke, 135
 legea lui Moseley, 34, 35
 legea refracției, 191, 194
 Li²⁺, 75, 84, 99
 LiF, 138
 linia de rezonanță, 153
 linie de curent, 227
 Lorentz, 23
 lucrul de extracție, 69
 lumină galbenă, 68, 74
 lungimea de undă, 7, 68, 69, 71, 74, 75, 79, 84, 86, 113, 114, 121, 125, 126, 128, 188, 198, 215

M

magnetonul nuclear, 149
 masa de repaus, 22
 masa molară, 186, 196, 227
 masa redusă, 88, 119, 136
 Maxwell, 20, 184
 Maxwell-Boltzmann, 20
 Mecanica cuantică, 85
 medii optic active, 214
 metal, 70, 84
 metil, 141, 157, 203
 metoda Hendstrand, 208
 metoda vectorială, 237, 241
 microstări, 103, 105
 microunde, 113
 mod de vibrație, 14, 15, 16, 17, 18
 moduri de vibrație, 13, 14, 16, 18
 moleculă, 55, 59, 75, 114, 115, 116, 135, 136, 139, 140,
 151, 179, 182, 201, 202, 203, 204, 206, 221, 227
 molecule organice, 125
 momentul de inerție, 118, 119, 120, 143, 144
 momentul de spin, 105
 momentul dipol, 181, 201, 202, 203, 205, 206, 207, 235,
 239, 240, 241
 Momentul dipol, 201, 204, 236
 momentul orbital, 103
 momentul total, 103
 monocromator, 69, 122, 138
 Multiplicitatea $2S+1$, 105

N

N_2 , 115, 135, 139, 191
 Na^+ , 109
 Newton, 52, 112
 NH, 140, 257, 260
 N-H, 141
 N-H, 250
 N-H, 250
 N-H, 251
 NH_3 , 118, 130
 NO_2 , 140, 247, 249, 257, 258, 260
 nucleu, 31, 79, 80, 82, 83, 84, 85, 90, 96, 98, 99, 100,
 102, 149, 150, 151, 153, 154, 155
 nucleul benzenic, 116
 numărul atomic, 34, 35
 numărul cuantic de spin, 148
 numărul cuantic magnetic, 80, 81, 104
 numărul cuantic orbital, 104
 numărul cuantic principal, 73, 104, 110
 Numărul de undă, 67

O

O_2 , 115, 135, 139
 OH, 118, 140, 220, 226, 247, 257, 259
 O-H, 141, 203, 250, 251, 252
 operator, 39, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 52
 operatorii cuantici, 37
 operatorul Laplacian, 40
 orbita, 71, 75, 78
 orbitali, 94, 95, 115, 125
 orbitalii d, 80
 orbitalii f, 81

orbitalii p, 80
 orbitalul s, 80
 orto-clor-toluen, 116
 oscilatorul armonic cuantic, 60
 Ostwald, 8, 227, 229
 oxigenul, 129, 155

P

pachet de unde, 24
 particulă substanțială, 38
 perechi de electroni, 127
 permitivitatea electrică a vidului, 67
 Picnometrul, 189, 190
 Planck, 5, 13, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 67,
 73, 136
 Poiseuille, 229, 230
 Poisson, 5, 59, 60, 61, 166
 polarimetru, 216, 217
 polarizare, 14, 214, 215, 216, 217
 polarizarea electronilor, 182
 polarizația de orientare, 179, 180, 181, 182, 183
 polarizație, 179, 182, 183
 postulatul lui Bohr, 20
 potențial, 30, 40, 54, 62, 69, 74, 127
 potențial Coulombian, 28
 presiunea internă, 221
 prima orbită, 73, 75
 principiu de corespondență, 32
 Principiul de incertitudine, 6, 80, 81
 principiul lui Rayleigh-Ritz, 33
 principiul variațional, 55, 56, 59
 probă martor, 122
 probă oarbă, 122
 probabilitate, 5, 37, 42, 43, 44, 81, 85, 90, 99, 101, 102,
 166, 172, 173, 175
 probabilități, 15
 problema superpoziției, 47
 produs scalar, 36

R

radiație electromagnetică, 14
 radiație ultravioletă, 76
 radiație X, 76
 radiofrecvență, 150, 157
 raport giromagnetic, 149
 Rayleigh-Jeans, 13, 16
 raza primei orbite, 72, 93
 refracția atomică, 185
 refracția ciclurilor, 185
 refracția molară, 184, 185, 186, 188, 197, 199, 213, 237,
 238, 241
 refracția specifică, 185, 186, 189, 196, 197, 199
 refracție, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192,
 193, 194, 195, 197, 198, 199, 210, 237, 238, 240, 241
 refracție molară, 184
 refractometrul Abbé, 193, 194, 195
 refractometrul Pulfrich, 193, 195
 reguli de selecție, 106
 relația lui Biot, 215
 rezonanță, 148, 150, 151, 153, 263
 rezonanța protonilor, 150
 RMN, 6, 8, 148, 149, 150, 151, 152, 154, 155, 156, 157,
 158, 159, 160, 161, 257

rotație, 114, 115, 117, 118, 119, 120, 132, 135, 143, 205,
215, 216, 217, 228
rotator rigid, 117
rotatorii asimetrici, 118
rotatorii liniari, 118
rotatorii sferici, 118
rotatorii simetrici, 118
Rydberg, 29, 34, 67

S

Schrödinger, 5, 6, 41, 42, 43, 46, 51, 52, 54, 55, 58, 85,
87, 88, 90, 91, 117
seria geometrică, 17, 18
seria Lyman, 74, 75, 79
seria Paschen, 75
Serii spectrale, 5, 67, 68
set complet al operatorilor comutativi, 53
simbolurile spectrale, 108, 109
singlet, 111, 157
sistem AZ, 153
sistem AZ_n, 154
sistem electronic, 42
sistem inerțial, 22
sisteme tridimensionale, 91
sisteme unidimensionale, 91
Slater, 5, 56, 58, 94, 266
soluție KSCN, 130
solvenți nepolari, 206, 209
Sommerfeld, 33
spectre de vibrație – rotație, 132
spectrofotometru, 113, 122
spectrometru, 113, 121, 138, 149, 150
spectroscopia de corelație (COSY), 156
spectroscopia Raman, 114
spectroscopul, 112
spectru, 6, 63, 110, 112, 114, 121, 125, 127, 132, 139,
144, 145, 146, 147, 151, 153, 154, 155, 156, 157, 158
spectrul AZ₂, 154
spin, 41, 103, 104, 105, 106, 107, 109, 110, 148, 150,
153, 154, 155, 156, 157
spini antiparaleli, 106
spini paraleli, 106
spinul, 150, 153, 154
stare de echilibru, 67
starea de agregare, 185, 188
starea fundamentală, 60, 63, 64, 67, 86, 156
stări excitate, 67
stări legate, 67
stările staționare, 20

Stark, 205
structura fină, 153, 155, 156
structură-fină, 29
suma vectorială, 104, 181, 202
super-conductibilitate, 64

T

tensiune superficială, 220, 221, 224
teorema sinusurilor, 191
teorema virialului, 29, 30
teoria relativității restrânse, 26
termostat, 198, 232
timp de viață, 67
transmitanță, 124, 188
tranziția, 31, 33, 35, 67, 74, 75, 125, 143
tranziție, 20, 31, 32, 75, 86, 114, 132, 143
triplet, 111, 157
triunghiul lui Pascal, 154
Tuburile Nernst, 137

U

ultraviolet, 113, 114, 122, 130
umectare, 222
unghi limită, 192
unități Debye, 202
unități SI, 177
UV-VIS, 6, 70, 74, 121, 122, 131, 137

V

valoarea medie, 46, 96, 97, 99, 166, 167, 169, 174
valoarea observată, 46
van der Waals, 185
vâscozimetru Höppler, 227, 233
vâscozitatea, 227, 230
vectorul de undă, 23
vibrație, 114, 115, 116, 117, 127, 132, 135, 136, 140,
143, 181, 214, 256
vizibil, 113, 114, 121, 122, 125, 130, 188

Z

zaharimetru, 195
ZrO, 137