

Univ. "Al.I.Cuza" din Iași

Secția "Dinamica sistemelor chimice cu aplicații în chimia mediului"

Facultatea de Chimie

Anul I, sem. I

Colectivul de Chimie Fizică și Teoretică

Programa Analitică

Disciplina: Termodinamica evoluției și tratarea numerică a semnalului.

Cod CF6228

Nr.credite:5

Titular: Prof. dr. Gelu BOURCEANU

Nr. ore curs: 2 x 14 = 28

Nr. ore laborator-seminar = 2 x 14 = 28

Evaluarea studentului: Examen scris

Anul univ. 2008-2009

Obiectivele cursului

Termodinamica evoluției s-a dezvoltat din necesitatea studiului evoluției sistemelor chimice complexe departe de echilibrul termodinamic și stabilitatea acestora la fluctuații sau perturbații. Evoluția unui sistem fizic, chimic, biologic, etc. departe de echilibru depinde de:

- a) mărimea forțelor termodinamice ce acționează pe frontiera sistemului
- b) structura internă a sistemului.

Dacă forțele ce acționează pe frontieră sînt mici, atunci între forțe și fluxuri există o relație liniară de tipul $J_i = \sum L_{ij} X_j$. Ne situăm în domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile. Dacă forțele termodinamice ce acționează pe frontieră depășesc anumite valori critice, atunci între fluxuri și forțe se stabilesc relații neliniare, cînd $J_i \neq \sum L_{ij} X_j$. În acest caz ne situăm în domeniul neliniar. În acest domeniu stările staționare sînt instabile iar fluctuațiile se amplifică obligînd sistemul să evolueze departe de echilibrul termodinamic.

Structura internă a sistemului este reflectată în ecuațiile cinetice ce descriu evoluția acestuia. În cazul sistemelor complexe, în care au loc reacții simultane, datorită ciocnirilor bi și chiar trimoleculare, cinetica este neliniară.

Stabilitatea sistemelor se determină prin studiul stabilității soluțiilor stărilor staționare, folosind metoda modurilor normale. Dinamica sistemului real este urmărită prin captarea semnalului (un parametru de răspuns) și analiza numerică a acestuia.

Conținutul cursului

Introducere

Cap. 1. Principiul de ordine al lui Boltzmann

1.1. Analiza calitativă a variației entropiei în sisteme deschise.

Cap. 2. Producția de entropie și fluxul de entropie în sisteme deschise

2.1. Echilibrul local.

2.2. Producția de entropie în cazul sistemelor discontinue.

2.3. Producția de entropie în cazul sistemelor continue.

Cap. 3. Domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile

3.1. Ecuații fenomenologice. Forțe și fluxuri cuplate. Coeficienți fenomenologici.

3.1.1 Proprietățile coeficienților fenomenologici

3.1.2 Relațiile de reciprocitate ale lui Onsager

3.1.3 Relațiile de reciprocitate ale lui Onsager

3.1.4 Condițiile de cuplaj al proceselor ireversibile. Principiul Curie - Prigogine

3.2 Ecuații fenomenologice în procese fizice

3.2.1 Ecuații fenomenologice în cazul difuziei. Legea întâia și a doua a lui Fick

3.2.2 Difuzia simultană a mai multor componente

3.2.2a Difuzia în sisteme binare

3.3 Ecuații fenomenologice în cazul transportului de căldură

3.4. Ecuații fenomenologice în sisteme chimice.

3.4.1 Sisteme în care are loc o singură reacție

3.4.2 Sisteme cu mai multe reacții chimice. Reacții cuplate

3.4.3 Tratarea termodinamică a reacțiilor cuplate

3.4.4 Cuplarea reacțiilor ciclice. Modelul ciclic al lui Onsager

3.4.5 Gradul de cuplaj, randamentul și puterea în cazul reacțiilor chimice cuplate

- 3.4.6 Procese termoelectrice
- 3.5 Transportul soluțiilor prin membrane
 - 3.5.1 Transportul pasiv prin membrane
 - 3.5.2 Proprietățile membranei și ale coeficienților fenomenologici
 - 3.5.3 Expresiile coeficienților de filtrare L_p , de permeabilitate ω , și de reflexie, r
 - 3.5.4 Aplicații ale transportului prin membrane
 - 3.5.5 Transportul activ prin membrane
 - 3.5.5.1 Descrierea termodinamică a transportului activ
- 3.6 Criteriul general de stabilitate în domeniul liniar
 - 3.6.1 Teorema producției minime de entropie (Teorema lui Prigogine).
 - 3.6.2 Stabilitatea stărilor staționare în domeniul liniar.

Cap. 4. Domeniul neliniar al termodinamicii proceselor ireversibile

- 4.1. Criteriul general al evoluției în domeniul neliniar
- 4.2. Teoria generală a stabilității stărilor staționare (domeniul liniar și neliniar).

Cap. 5. Ecuații de evoluție în sisteme chimice complexe

- 5.1 Noțiuni preliminare
- 5.2 Viteza de reacție într-un sistem chimic complex
 - 5.2.1. Cazul sistemelor închise
 - 5.2.2 Cazul sistemelor deschise
- 5.3 Reacții chimice liniar independente
- 5.4 Căi de reacție. Metoda Horiuti
- 5.5 Studiul stabilității soluțiilor sistemelor de ecuații diferențiale. Cazul sistemelor omogene și neomogene.
- 5.6. Oscilații conservative și oscilații de tip ciclu limită.

Cap. 6 Analiza numerică a semnalului

- 6.1. Valori medii ale variabilelor aleatoare.
- 6.2. Valoarea medie a sumei a două variabile.
- 6.3. Valoarea medie a produsului a două variabile.
- 6.4. Covarianța.
- 6.5. Coeficientul de corelație.

Cap. 7. Distribuții statistice clasice

- 7.1. Distribuția binomială.
- 7.2. Distribuția Poisson.
- 7.3. Distribuția normală (Gauss - Laplace).
- 7.4. Estimarea parametrilor statistici prin parametrii de selecție.
- 7.5. Intervalul de încredere.
- 7.6. Ecuații de regresie liniară.
- 7.7. Metoda celor mai mici pătrate.
- 7.8. Ecuații de regresie neliniară.

Lucrări de laborator

- Teorema eșantionării.
- Tehnici de prelucrare a semnalului.
- Vizualizarea semnalului.
- Portretul fazelor.
- Funcția de autocorelație.
- Analiza Fourier a semnalului.

Bibliografie

1. P.Glansdorff, I.Prigogine "Thermodynamic Theory of Structure", New York, 1978.
2. G.Nicolis, I.Prigogine "Self-organisation in Nonequilibrium Systems", New York, 1977.
3. G.Bourceanu, I.Grosu, C.Beldie "Evoluție și autoorganizare în sisteme departe de echilibru", Ed.Tehnică, București, 1989.
4. G.Bourceanu "Methodes d'identification des attracteurs", Université de Poitiers, 1992.
5. M.Kubicek, M.Marek "Computational Methods in Bifurcation Theory", Springer - Verlag, 1983.
6. N.F.Britton "Reaction-Diffusion Equations, Academic Press, 1986.
7. P.Berge "Le Chaos", Eyrolles, Paris, 1992.
8. G.Nicolis "Introduction to nonlinear science", Cambridge University Press, 1955.

Titular disciplina

Prof. dr. Gelu Bourceanu