

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI
UNIVERSITATEA „C. I. PARHON“

Prof. G. ATANASIU

CURS
DE
FIZICĂ GENERALĂ
(INTRODUCERE ÎN CĂLDURĂ ȘI TERMODINAMICĂ)

EDIȚIA IV-a

1956

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

UNIVERSITATEA "C.I. PARHON"

Prof. G. Atanasiu

CURS DE FIZICA GENERALĂ
(Introducere în Căldură și Termodinamică)
Ed. IV - a

INV. 62-101/1964

INVENTAR 1964

1956

LITOGRAFIA ÎNVĂȚĂMÎNTULUI BUCUREȘTI

Cda. 372/956

CUVINT INAINTE

=====

Acest volum este o parte a cursului de fizică generală predat la Facultatea de Matematică și Fizică a Universității "C.I.Parhon" și programat pe patru semestre pentru studenții chimiști.

Celelalte părți ale acestui curs sînt: Mecanica, Electricitatea și Optica Fizică.

Volumul de Căldură și Termodinamică apare cu un cuprins redus pentru a putea fi predat în numărul de ore programate pentru un semestru. Unele capitole, cum sînt cele referitoare la pilele electrice și la fenomenele termoelectrice, rămîn a fi expuse în volumul de electricitate, iar altele, cum sînt capitolele privind energia radiantă sînt trecute în volumul de Optică - fizică. S-au lăsat de o parte chestiunile care fac parte de obicei din cursurile de Chimie fizică ca de exemplu deducerea isochorei de reacție cu aplicările ei în chimie și multe altele.

Ținînd seama de reducerile susmenționate acest volum reprezintă de fapt o "Introducere în Termodinamică" ; el poate fi folosit de studenții facultăților de Chimie de la universități cît și de cei de la facultățile Tehnice.

În introducerea cursului sînt reamintite noțiunile fundamentale pregătitoare pentru studiul Termodinamicii adică : lucru mecanic, potențial, energie, unități de măsură.

În prima parte se vorbește despre temperaturi, călduri specifice, calorimetrie și comportarea termică a gazelor.

Termodinamica începe în partea a doua a cursului unde se expune primul principiu cu experiențele care justifică denunțarea sa cît și consecințele imediate. În partea a treia se expune în același fel al doilea principiu al Termodinamicii cît și postulatul lui Nernst. Partea a patra a cursului conține relații generale deduse din cele două principii. În fine în partea a cincea s-au ales un număr de aplicații diferite ale Termodinamicii la sisteme omogene și eterogene. Cursul se încheie cu o serie de exerciții numerice referitoare la diferitele capitole.

Tratarea materiei s-a făcut deductiv pe baza celor două principii ale Termodinamicii. În felul acesta expunerea este mai unitară și mai clară.

Teoria cinetică a fost expusă sumar în capitolul VI - partea I-a. Pentru a evita formalismul în expunere am introdus, chiar în text, numeroase aplicații numerice din domeniul fizicii și al chimiei. În felul acesta se deprinde aplicarea numerică imediată a celor expuse în curs adică legarea formulelor de exemple concrete din practica de laborator și industrie.

Termodinamica are multe aplicații în fizică, chimie, metalurgie, termotehnică și alte ramuri ale științei și industriei.

Construirea socialismului în țara noastră cere o dezvoltare industrială foarte înaintată cu numeroase instalații termotehnice a căror funcționare este bazată pe legile Termo

dinamicii. Astfel viitoarele cadre din industrie și din laboratoarele științifice au nevoie de o serioasă pregătire în domeniul Termodinamicii. Cursul de față constituie, cum am subliniat, o introducere în această, foarte utilă ramură a fizicii.

Prima ediție a acestui curs a fost litografiată în 1928, a doua în 1948 iar a treia în 1949.

INTRODUCERE

Mărimile mecanice care intră în studiul Termodinamicii și măsurarea lor

Lucrul mecanic /energia mecanică/ are o importanță deosebită în Termodinamică deoarece studiul transformării diferitelor feluri de energie în căldură se bazează pe echivalența acestor energii cu lucrul mecanic.

În cele ce urmează se reamintesc noțiunile generale în legătură cu lucrul mecanic.

Lucrul mecanic \mathcal{L} al unei forțe este produsul dintre intensitatea ei și distanța cu care și-a deplasat punctul de aplicare. Astfel lucrul elementar $d\mathcal{L}$ produs de forța F care și deplasează punctul ei de aplicare cu dl este

$$d\mathcal{L} = F dl$$

în cazul când direcția forței este identică cu direcția deplasării; iar când aceste direcțiuni fac între ele unghiul α

$$d\mathcal{L} = F dl \cos \alpha$$

Forța este o mărime vectorială, ca și deplasarea, dar produsul lor, adică lucrul mecanic, nu mai este o mărime vectorială ci una scalară care poate fi supusă la toate operațiunile algebrice obișnuite.

În cazul cel mai general deplasarea se face după o curbă AB / fig.1/ și forța poate varia, ca direcție și intensitate, de la un punct la altul al curbei.

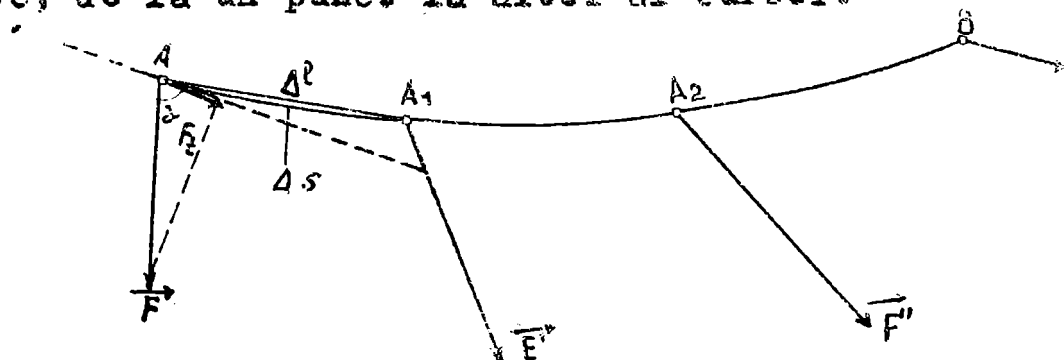


Fig. 1

Putem considera forța ca rămânând constantă în cursul unui timp foarte mic Δt ; în acest timp punctul ei de aplicare descrie pe curbă arcul As , pe care îl putem aproxima prin coarda corespunzătoare Δl . Lucrul elementar este :

$$\begin{aligned}\Delta \zeta &= F \cdot \Delta l \cos \alpha && \text{sau} \\ \Delta \zeta &= F_t \cdot \Delta l && (1)\end{aligned}$$

unde F_t este proiecțiunea forței pe direcția deplasării. Când distanța Δl devine din ce în ce mai mică, trecînd la valoarea infinit mică dl , relația (1) devine

$$d\zeta = F_t \cdot dl \quad (2)$$

iar F_t este acum proiecțiunea forței pe tangenta la curbă în A deoarece coarda dl se confundă la limită cu tangenta la curbă.

Lucrul total în lungul curbei, de la A la B , va fi dat de însumarea unei infinități de termeni de felul (2) adică

$$\zeta_{AB} = \int_{(AB)} F_t \cdot dl \quad (3)$$

Un caz particular este acela cînd forța rămîne constantă ca direcție și intensitate : e cazul deplasării într-un câmp de forțe uniform. În acest caz putem scrie (pentru că F este constantă) :

$$\zeta_{AB} = F \int_{(AB)} dl \cos \alpha$$

dar $dl \cos \alpha = dl_f$ reprezintă proiecțiunea deplasării elementare pe direcția forței astfel că putem scrie :

$$\zeta_{AB} = F \int_{(AB)} dl_f$$

Figura (2) ne arată că : $\zeta_{AB} = F \int_{l_0}^{l_n} dl_f = F \cdot l_f \quad (4)$

unde $l_f = AA_0$ este însumarea proiecțiilor drumurilor elementare după direcția AA_0 a forței. Cele spuse se aplică în cazul

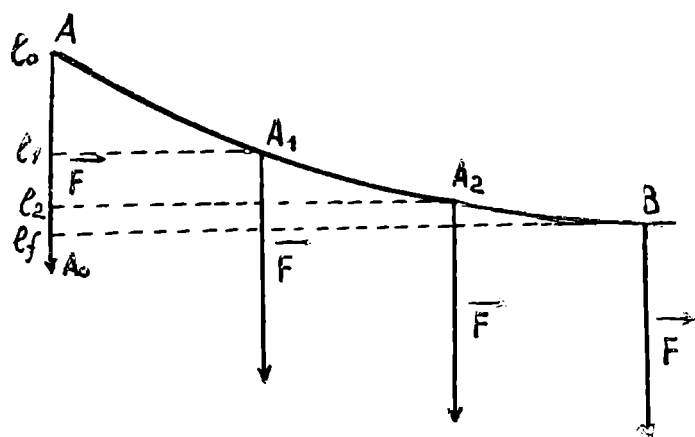


Fig.2

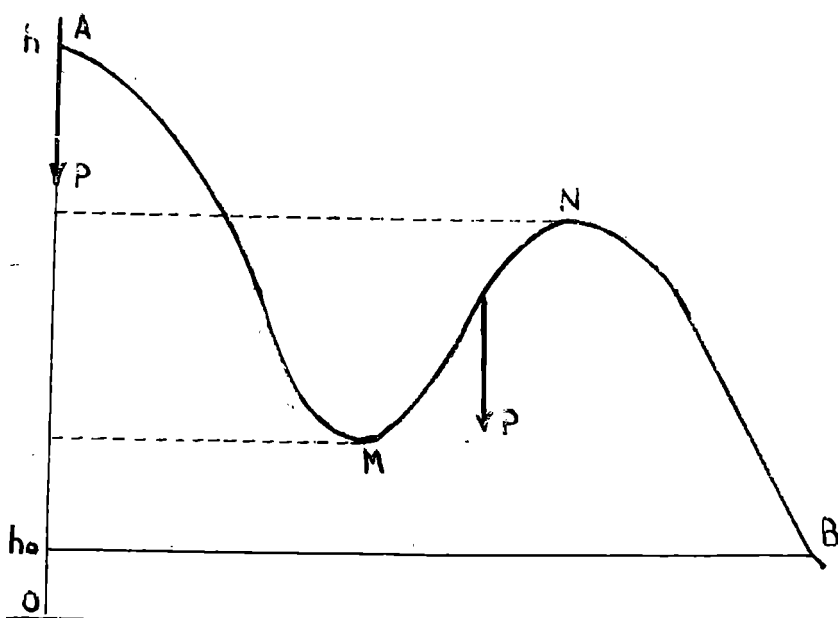


Fig.3

forțelor gravitaționale. Forța este atunci greutatea $P = mg$ a corpului. Mobilul de masă m , parcurge curba $A M N B$; proiecțiunea deplasărilor pe direcția forței este $(h-h_0)$ unde h reprezintă înălțimea /cota/ de la care

pleacă corpul, măsurată de la o origine arbitrară O . Lucrul forței gravitaționale de la A la B este :

$$\zeta_{AB} = P (h-h_0) =$$

$$= mg (h - h_0) \quad (5)$$

Acest lucru depinde cum se vede, numai de cotele punctelor de plecare și de sosire ale corpului.

Lucrul efectuat este același fie că deplasarea corpului se face după curba $A M N B$, fie că se face pe verticala $A O$ sau după o altă curbă oarecare dar care să aibă aceeași cotă inițială și aceeași cotă finală h_0 .

Potențial. Forțe care admit un potențial

Ori de câte ori lucrul forțelor în lungul unui drum nu depinde ca și în cazul precedent, decît de coordonatele extremităților drumului, sîcem că forțele admit un potențial / sau derivă dintr-un potențial /.

Să considerăm un câmp de astfel de forțe Potențialul într-un punct e o funcție care, prin definiție, depinde

numai de coordonatele punctului considerat. Admitem, pentru simplificare, că mișcarea se face într-un plan în care luăm axele de coordonate Ox și Oy. Fie V_A potențialul în punctul A de coordonate / $x_1 y_1$ / și V_B potențialul în punctul B de coordonate / $x_2 y_2$ /. După cele spuse potențialul în A este funcție numai de x_1 și y_1 iar potențialul în B numai de x_2 și y_2 adică

$$V_A = f(x_1, y_1) \quad \text{și} \quad V_B = f(x_2, y_2)$$

iar lucrul de la A la B va fi dat de

$$\zeta_{AB} = m (V_A - V_B) \quad (6)$$

unde m este o constantă ; în cazul forțelor gravitaționale m este masa corpului; astfel că lucrul corespunzător unității de masă se exprimă prin diferența valorilor pe care funcția potențial le ia în punctele A și B care sînt extremitățile drumului parcurs de punctul de aplicare al forței.

Lucrul mecanic, în cazul forțelor care admit un potențial, este prin urmare echivalent unei diferențe de potențial. Pentru cazul forțelor gravitaționale am scris

$$\zeta_{AB} = Ph - Ph_0 = mgh - mgh_0 = m (gh - gh_0)$$

și conform celor spuse mai sus potențialul în A este $V_A = gh$ și potențialul în B, $V_B = gh_0$; iar Ph și Ph_0 reprezintă astfel cum s-a arătat în Mecanică, energia potențială a corpului în A și în B. Revenind la cazul general observăm că lucrul crește în timp ce potențialul scade deoarece lucrul se face pe contul scăderii potențialului. Putem deci scrie

$$d\zeta = - dV = F dl \quad (7) \quad \text{rezultă}$$

$$F = - \frac{dV}{dl} \quad (8)$$

Potențialul fiind echivalentul unui lucru mecanic este și el o mărime scalară.

Dacă însemnăm cu X și Y proiecțiunile forței F pe axele de coordonate Ox și Oy /fig 5/ lucrul elementar se poate scrie

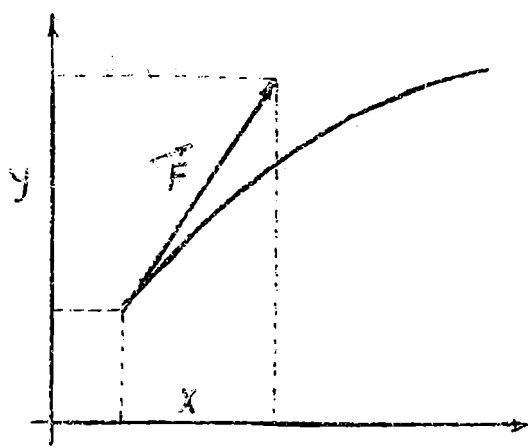


Fig. 5

$$d\zeta = X dx + Y dy \quad (9)$$

Iar expresiunea (8) se scrie, pentru cele două componente X și Y ale forței

$$X = - \frac{\partial V}{\partial x} \quad Y = - \frac{\partial V}{\partial y} \quad (10)$$

unde $\frac{\partial V}{\partial x}$ și $\frac{\partial V}{\partial y}$ sînt derivatele potențialului în raport cu x și y.

Derivînd prima relație în raport cu y și a doua în raport cu x obținem

$$\frac{\partial X}{\partial y} = - \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \quad \text{și} \quad \frac{\partial Y}{\partial x} = - \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} \quad \text{de unde}$$

$$\boxed{\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}} \quad (11)$$

Relația care este totdeauna satisfăcută cînd forțele admit un potențial.

Dacă introducem valorile lui X și Y din /10/ în rel. /9/ obținem

$$d\zeta = - dV = - \frac{\partial V}{\partial x} dx - \frac{\partial V}{\partial y} dy \quad \text{sau}$$

$$dV = \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial y} dy \quad (12)$$

dV este diferențială totală exactă de coordonatele x și y.

În afară de forțele gravitaționale, forțele electrice și magnetice sînt și ele forțe care admit un potențial. De asemenea unele mărimi din Termodinamică au caracterul de potențial și sînt numite, cum vom vedea, potențiale termodinamice.

Putere. Numim putere / sau putință/ \mathcal{P} lucrul mecanic raportat la timpul θ în care el este efectuat adică lucru mecanic efectuat într-o secundă.

$$P = \frac{\zeta}{t}$$

De exemplu un motor acționează asupra unui arbore de transmisie pe care-l face să se rotească uniform. F fiind forța constantă exercitată pe conturul arborelui de rază r lucrul elementar este

$$d\zeta = F ds = Fr d\alpha = M d\alpha$$

unde M este momentul forței față de axul de rotație. Pentru o rotire completă /360°/ lucrul este $\zeta = M 2\pi$ și dacă arborele se rotește de n ori pe secundă, adică ^{lucrul pe secundă} puterea este $P = M 2\pi n$.

Energie cinetică, energie potențială, alte feluri de energie

Un corp de greutate P, ridicat la înălțimea h, deasupra nivelului zero, efectuează prin cădere lucrul mecanic $\zeta = Ph$. Zicem că, la înălțimea h, el posedă energia potențială $E_p = Ph$ pentru că este capabil să producă lucrul Ph prin cădere.

În timpul căderii viteza sa de mișcare crește și într-un punct oarecare al parcursului, când a cîștigat viteza v, corpul are o energie cinetică $E_c = \frac{mv^2}{2}$. Această energie cinetică s-a născut pe contul unei părți a energiei potențiale care s-a redus prin micșorarea înălțimii h în timpul căderii.

În punctul cel mai înalt al traiectoriei sale corpul are numai energie potențială, iar în punctul cel mai de jos are numai energie cinetică egală în valoare cu energia potențială maximă adică :

$$\frac{mv^2}{2} = Ph$$

unde v este viteza cu care corpul a ajuns la cota cea mai de jos.

Putem spune că energia potențială s-a transformat total în energie cinetică. Într-un punct intermediar de pe traiectoria sa de cădere, corpul posedă energie potențială și

energie cinetică suma lor fiind, cum s-a arătat în Mecanică, constantă și egală cu Ph.

$$E_p + E_c = Ph$$

Aceste considerațiuni sumare ilustrează principiul conservării energiei mecanice.

Alte feluri de energie

În afară de energia mecanică / potențială sau cinetică / mai sînt și alte feluri de energie și anume : elastică, calorică, electrică, magnetică, chimică, energie radiantă ș.a.

Toate aceste energii își au echivalentul lor în energie mecanică, ceea ce înseamnă că ele se pot transforma într-o anumită cantitate de energie mecanică.

În general, diferitele feluri de energii se pot transforma una în alta și în aceste transformări se verifică totdeauna principiul conservării energiei generalizat astfel pentru toate felurile de energie și nu numai pentru energia mecanică, cum s-a arătat mai sus. După acest principiu o energie care nu se distruge niciodată ci numai se transformă total sau parțial, în energii de alt fel.

Enunțarea principiului conservării energiei va fi justificată în Termodinamică unde se va arăta generalitatea și însemnătatea acestui principiu. De asemenea se va arăta legătura strînsă dintre principiul conservării energiei și principiul conservării materiei și cum enunțarea acestor principii își are rădăcinile în lucrările lui Lomonosov și ale lui Lavoisier.

Unități de măsură pentru forțe, lucru mecanic și putere.

Pentru a măsura o mărime fizică facem raportul dintre acea mărime și o alta, de același fel, luată ca unitate de măsură.

Unitățile de măsură sînt grupate în diferite sisteme de unități iar în cadrul unui sistem putem avea unități fundamentale și unități derivate.

In Sistemul de unități C G S, unitățile fundamentale sînt centimetrul, gramul/masă și secunda. Forța, lucrul mecanic și puterea sînt unități derivate.

Pentru forță $F = m \gamma$ unitatea este dina, ea este forța care imprimă masei de 1 g o accelerație de 1 cm/sec^2 .

Lucrul mecanic, $\gamma = F l$, unitatea se numește erg. Un erg este lucrul mecanic efectuat de forța de o dină care și deplasează punctul de aplicare / în direcția forței / cu 1 cm. Unități mai mari pentru lucrul mecanic sînt : 1 Joule = 10^7 ergi și 1 kilo-joule = 10^{10} ergi.

Puterea / sau putința / $P = \frac{\gamma}{\theta} = \frac{\text{lucrul mecanic}}{\text{timpul în care este efectuat}}$.

unitatea este erg/sec. Unități mai mari sînt :

1 joule / sec = 1 watt și 1 kilo-joule / sec = 1 kilowatt ;

ele fac parte din sistemul M.K.S. (vezi mai departe).

Exemplu

Fie de exprimat presiunea normală a atmosferei în unități C.G.S. Presiunea este o forță pe unitatea de suprafață ; în cazul presiunii atmosferice vom scrie forța cu care atmosfera apasă pe 1 cm^2 , adică :

$p = h d g$ unde $h d$ este masa coloanei de mercur din barometru a cărei greutate echilibrează greutatea aerului. Obținem :

$$p = 76 \cdot 13,59 \cdot 981 = 1,013 \cdot 10^6 \text{ dine/cm}^2 \text{ sau} \\ = 76 \cdot 13,59 = 1033 \text{ g/cm}^2.$$

Presiunea atmosferică se exprimă și în bari, un bar fiind 1 dină/cm^2 deci

$$1 \text{ atm.} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ bari} \quad \text{sau} \quad 1,013 \text{ mega-bari}$$

Unități practice.

Sistemul M K S.

cu unitățile fundamentale metru, kilogram/masă, secundă.

Unitățile derivate pentru forță, lucru mecanic și putere sînt, în acest sistem :

Forța. Unitatea este forța care imprimă masei de 1 kg o accelerație de 1 m/sec² deci : $F = m \gamma = \text{kg} \times \text{metru}/\text{sec}^2 = 1000 \cdot 100 = 10^5 \text{ dine} = 1 \text{ Newton.}$

Lucru mecanic. Unitatea este lucrul efectuat de o forță de 1 newton care-și deplasează punctul de aplicare cu 1 m în direcția forței deci

$$\gamma = F l = 1 \text{ newton} \times 1 \text{ m} = 10^5 \cdot 100 = 10^7 \text{ ergi} = 1 \text{ joule.}$$

Puterea

$$P = \frac{\gamma}{t} = \frac{1 \text{ joule}}{\text{sec}} = 1 \text{ watt.}$$

Sistemul M K_f S

cu unitățile fundamentale metru, kilogramul-forță, secunda. Se utilizează mai rar

$$1 \text{ kg forță este } 1000 \cdot 981 = 9,81 \cdot 10^5 \text{ dine} = 9,81 \text{ newton}$$

Urmează, calculate în același fel, unitățile pentru :

lucru mecanic $\gamma = 9,81 \text{ joule}$. Această unitate se numește kilogrammetru.

putere $P = 9,81 \text{ watt}$

mai exact 9,806 65 joule sau watt, vezi S T A S 739 - 49.

Sistemul M T S.

cu unitățile fundamentale : metru, tonă /masă , secundă. Este utilizat în unele cărți de Fizică sau Tehnică. Unitățile derivate sînt

$$\text{pentru forță } F = m \gamma = 1 \text{ tonă} \times 1 \text{ m}/\text{sec} = 10^6 \cdot 10^2 = 10^8 \text{ dine} = 1 \text{ sten}$$

$$\text{lucru mecanic } \gamma = F l = 1 \text{ sten} \times 1 \text{ m} = 10^{10} \text{ ergi} = 1 \text{ kilo-joule.}$$

$$\text{Puterea } P = 1 \text{ kilo - joule}/\text{sec} = 1 \text{ kilowatt.}$$

Alte unități practice

Pentru putere : cal-vapor/C V sau H P = 75 kgm/sec = 75 · 9,81 joule/sec = 736 watt = 0,736 kilowatt
Deci 1 kilowatt = $\frac{1}{0,736} = 1,36 \text{ C V.}$

P A R T E A I-a

Temperatura. Energia calorifică.

Comportarea termică a gazelor

În afară de energia mecanică, o altă formă de energie, mult folosită, este energia calorifică sau căldura.

Căldura se obține mai ales prin arderea combustibililor naturali : cărbuni, păcură, gaze naturale, lemne ș.a.

Cu ajutorul a diferite mașini ea se poate transforma în energie mecanică sau în alte feluri de energie. Calitatea energiei calorifice e dată de temperatura mediului încălzit.

În partea cursului de fizică care urmează se lămuresc noțiunile de temperatură și de energie calorifică și se arată cum se face măsura lor.

Capitolul I.

1. Temperaturi și termometre.

Temperatura unui corp este determinată de mișcarea particulelor elementare (atomi, molecule) care îl constituie. În cazul gazelor aceste particule se mișcă dezordonat cu o viteză cu atât mai mare cu cât temperatura e mai ridicată. Relația :

$$\frac{mu^2}{2} = KT \quad (1) \quad \text{unde } u \text{ este viteza medie a particulelor, iar } T \text{ temperatura absolută, ne dă, în teoria cinematică a gazelor, legătura dintre } u \text{ și } T, \text{ (vezi Cap.VI).}$$

La substanțele solide mișcarea particulelor constitutive se face sub formă de vibrație, în jurul unei poziții de echilibru.

In relația (1) constanta K are valoarea $\frac{3}{2} \frac{R}{N}$ unde R este constanta absolută a gazelor iar N numărul lui Avogadro. Vom vedea mai departe că R are dimensiunile unei energii și cum membrul I al relației reprezintă energia cinetică a particulelor, rezultă că temperatura are dimensiunile unui număr. În formulele de dimensiuni luăm pentru T, deci, valoarea

Simțurile noastre ne conduc la noțiunea uzuală de temperatură ; noțiune subiectivă pe care nu o putem folosi în Fizică. În locul evaluării aproximative, dată de simțurile noastre, trebuie introdusă o măsură precisă a temperaturii. Aceasta e rolul termometriei. Ea ne va arăta cum putem stabili egalitatea a două temperaturi; cum putem regăsi o anumită temperatură cu ajutorul unor puncte de reper; cum putem reprezenta o temperatură printr-un număr.

În acest scop ne folosim de unele proprietăți ale corpurilor, care variază cu temperatura după legi cunoscute. Asemenea proprietăți sînt : variația de volum, variația rezistenței electrice, variația forței electromotrice de contact între două metale, presiunea vaporilor saturați. Aparatul realizat pentru măsura temperaturilor cu ajutorul uneia din proprietățile amintite se numește termometru.

Pentru a grada un termometru recurgem la puncte fixe de temperatură, pe care le luăm ca puncte de plecare pentru scara gradată adoptată. Astfel de puncte fixe sînt temperaturile de topire și de fierbere, ale unui corp pur, la o presiune determinată.

2. Termometrul cu lichid

Pentru termometrul obișnuit, în care utilizăm dilatarea unui lichid (mercur, alcool, toluen) s-au ales, în mod arbitrar, ca puncte fixe, temperatura de topire a gheții și temperatura de fierbere a apei, ambele sub presiunea atmosferică normală. A fost propus ca punct zero al scării termometrice, punctul triplu al apei, care față de temperatura de topire a gheții (la presiunea normală) are valoarea $+ 0,0075^{\circ}\text{C}$. Această mică diferență nu ar fi de luat în considerare decît în măsurile de mare precizie. Acest interval de temperaturi s-a împărțit în 100 de părți, numite grade centesimale (Celsius), obținînd astfel o scară centesimală de temperaturi. Termometria s-ar simplifica mult dacă termometrele cu lichide diferite ar fi comparabile între ele. În realitate două termometre centesimale cu substanțe diferite, deși coincid la punctele fixe 0° și 100° , nu mai coincid în general, riguros, pen-

tru o temperatură intermediară. In adevăr, atribuind fiecărei diviziuni egale de pe scara termometrului valoarea unui grad de temperatură, înseamnă că am admis pentru dilatarea lichidului termometric, o relație liniară de forma

$$v_t = v_0 (1 + kt) \quad (2)$$

unde v_t este volumul lichidului la temperatura t° , v_0 volumul la 0° , iar k un coeficient de dilatație variabil cu lichidul utilizat. O asemenea relație e însă numai aproximativă, nefiind valabilă decât între limite restrinse de temperatură. Exprimând dilatația unui lichid printr-o relație de felul (2), am neglijat în membrul II termeni de ordin superior în t . Abaterile de la relația (2) sînt diferite pentru substanțe diferite, ceea ce ne explică faptul că două termometre utilizînd substanțe diferite, deși coincid la punctele fixe, nu mai coincid la cele intermediare.

Mai e de adăugat că și sticla termometrului se dilată și se dilată diferit, după calitatea ei. Rezultatul e că și termometre utilizînd același lichid (de ex. mercur) nu mai sînt riguros comparabile dacă sînt construite din sticle de calitate diferite.

In fine termometrul ne arată exact temperatura lichidului pe care îl conține, pe cînd în practică e vorba de găsit temperatura altei substanțe, în care introducem termometrul. Prin conductibilitate substanța cedează o parte din căldura ei termometrului pînă cînd temperaturile se egalizează. Pentru ca în acest proces temperatura substanței să nu scadă, capacitatea calorifică a termometrului trebuie să fie neglijabilă. Pentru măsuri de precizie se ține seama de capacitatea calorifică a termometrului.

Termometrul obișnuit cu mercur se poate utiliza între -39°C și $+360^{\circ}\text{C}$. Înlocuind mercurul cu eter de petrol, ne putem coborî cu măsurile pînă la -180°C . Se pot construi termometre cu mercur în tuburi de cuarț. În capilarul tubului este introdus un gaz inert (azot, argon, bioxid de carbon) la o presiune de cîteva zeci de atmosfere. Astfel de termometre

pot fi utilizate pînă la 500° și chiar pînă la 800°C . Ele trebuie minuite cu grije, deoarece prezintă pericol de explozie. În ultimul timp, se construiesc termometre după același principiu, în capilare de cuarț, cu galliu, servind pentru temperaturi înalte pînă la 650°C (galiul se topește la 29°C și fierbe la 2050°C).

Termometrele cu lichid pot da naștere la erori. Cele mai frecvente, în afară de cele semnalate mai sus, sînt erorile cauzate de deplasarea punctelor 0° și 100° din cauza transformărilor permanente care le suferă cu timpul sticla aparatului. Alte erori rezultă din defectul de calibrare al tubului capilar, din cauza capilarității, a dilatării prea înalte a sticlei etc.

Toate aceste cauze reduc precizia termometrului obișnuit la cca $1/10$ grad și rareori precizia atinge $1/100$ grad. O diferență de temperaturi de ordinul $1-2^{\circ}\text{C}$, cum e nevoie în calorimetrie, se poate însă măsura cu o precizie mai mare de $1/100$ grad utilizînd termometre (Beckmann) gradate numai pe o lungime de cca 5° , sau chiar numai 1° , și la care cantitatea de mercur din rezervor poate fi mărită sau micșorată după temperatura la care lucrăm, prin trecerea unei părți din mercur într-o cameră de rezervă, situată la partea superioară a tubului capilar.

Este necesar ca termometrele obișnuite să fie verificate din cînd în cînd, fie în raport cu punctele fixe, fie comparîndu-le cu termometrul normal cu gaz, pe care îl descriem mai jos.

Numai bazîndu-ne pe cel de al doilea principiu al Termodinamicii, se poate defini corect un raport de temperaturi și se obține o metodă riguroasă de măsură a temperaturilor, independentă de substanța termometrică. Temperaturile astfel definite le vom numi temperaturi termodinamice și vom putea alcătui cu ele o scară termodinamică de temperaturi. Aceasta coincide, practic, cu scara temperaturilor definite cu ajutorul termometrului normal cu gaz.

3. Dilatarea gazelor. Zero absolut. Temperaturi absolute.

Variația de volum a unui gaz, cu temperatura, este dată de relația $v_t = v_0 (1 + \alpha t)$ (3) cu o precizie mult mai mare decât la lichide. Coeficientul α este aproape același pentru toate gazele

$$\alpha = \frac{1}{273,2} = 3,66 \cdot 10^{-3}$$

Admițind că gazele ideale se supun exact relației (3) conchidem că pentru fiecare scădere de temperatură de 1°C gazul își reduce volumul cu $\frac{1}{273}$ din volumul lui la 0°C . La -273°C volumul gazului ar fi zero, astfel că dacă admitem valabilitatea relației (3) până la temperaturile de -273°C , rezultă că această temperatură este cea mai joasă pe care o avem de considerat. Incepând de la această temperatură, zero absolut ($-273,2^\circ\text{C}$)^{x)} putem începe gradarea unei scări termometrice centesimale, pe care să o numim scara temperaturilor absolute. Insemnând temperaturile acestei scări absolute cu T avem evident $T = 273,2 + t$.

Pentru a preciza că un număr reprezintă o temperatură absolută vom urma acel număr de litera K (In memoria fizicianului W.Thomson, Kelvin), vom scrie de ex :

$$100^\circ\text{K} = -173,2^\circ\text{C}.$$


Vom arăta că scara temperaturilor absolute, determinate de un termometru cu gaz ideal, coincide practic cu scara termodinamică de temperaturi. Pentru acest motiv scara termometrului cu gaz ideal a fost adoptată ca scară legală de temperaturi (în Franța din 1911). Practic ne apropiem cel mai mult de condițiunile ideale cu ajutorul termometrului normal.

x) Se dă adesea, ca fiind mai precisă, valoarea $273,16^\circ\text{C}$.

4. Termometrul normal

Dacă, în loc să ținem presiunea constantă, ca în cazul relației (3), ținem volumul constant și măsurăm variația presiunii cu temperatura, utilizăm relația $p_t = p_0(1 + \beta t)$ (4). Pentru gazele ideale $\alpha = \beta$. Relațiile (3) și (4) ne arată că putem construi termometre cu gaz bazate, fie pe variația de volum, fie pe variația presiunii cu temperatura.

Termometrele cu gaz ne dau măsura cea mai corectă a temperaturii. Vom utiliza însă gazele pe care experiența le-a arătat ca având proprietățile cele mai apropiate de ale gazelor ideale (hidrogen, heliu, azot).

Tipul de termometru cu gaz este cel realizat la Biroul de Măsură și Greutăți de la Sèvres și numit termometrul normal cu hidrogen. În acest termometru se utilizează variația presiunii sub volum constant. Construcția aparatului este schematizată în fig. 6. Rezervorul de platină iridiată, sau de porțelan R, conținând gazul, comunică cu un vas de sticlă AB de forma , care servește și de rezervor barometrului cu mercur CB. Porțiunea A a vasului AB este separată în două prin peretele de sticlă cb. Când gazul din rezervor este încălzit, el împinge, prin dilatare, mercurul din vasul A în B. Ridicând rezervorul r, plin cu mercur, readucem în vasul A mercurul la nivelul inițial g însemnat pe tub. Presiunea gazului este dată de înălțimea coloanei de mercur $h = H + ad$, unde H este presiunea atmosferică. Înălțimea h se măsoară exact cu ajutorul unui catetometru. Se ține seama și de dilatația rezervorului R.

Dacă am măsurat în prealabil presiunile la punctele fixe 0°C și 100°C , rel. (4) ne dă temperatura (t) în funcție de presiunea corespunzătoare p_t după relația.

$$\frac{t}{100} = \frac{p_t - p_0}{p_{100} - p_0}$$

Precizia termometrului depinde de precizia cu care se măsoară înălțimea coloanei h de mercur. Ea este de ordinul $1/1000$.

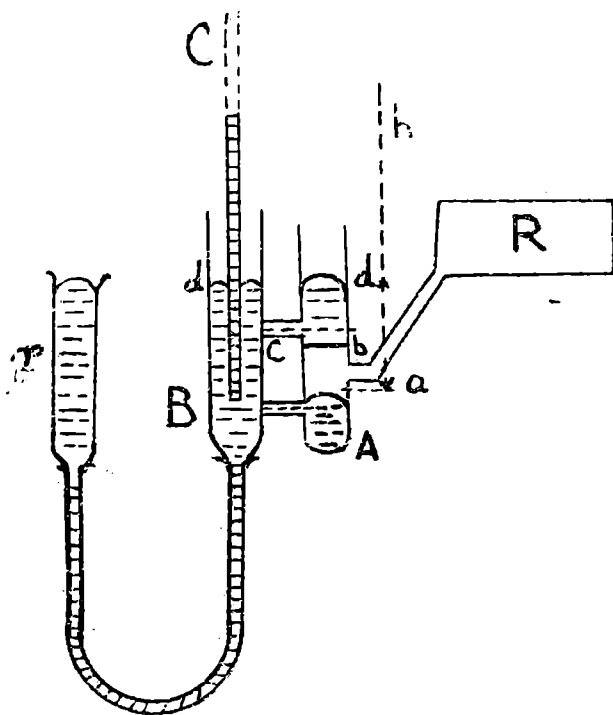


Fig. 6

Termometrul cu hidrogen poate fi utilizat de la $- 240^{\circ}\text{C}$ pînă la $+ 300^{\circ}\text{C}$. Schimbînd gazul (Helium, azot, argon) putem utiliza termometrul din preajma lui zero absolut pînă la 2000°C . Se face, bineînțeles, corecțiunile care indică abaterea gazului utilizat de la legea gazelor ideale.

Termometrul cu gaz nu este utilizat curent în laboratoare, din cauza dimensiunilor sale și a precauțiilor numeroase ce le cere. Fiecare birou de măsuri și greutate are un ter-

metru cu gaz cu ajutorul căruia se etalenează toate celelalte termometre.

5. Termometrul cu rezistență.

Rezistența electrică a firelor metalice crește cu temperatura după o relație

$$R_t = R_0 (1 + at + bt^2) \quad (5)$$

unde R_0 este valoarea rezistenței la 0°C , iar a și b două constante caracteristice fiecărui metal. Pentru un fir de platină pură.

$$a = 3,94 \cdot 10^{-3} \quad , \quad b = - 5,8 \cdot 10^{-7}$$

Se vede că rezistența electrică a platinei, crește mai repede cu temperatura decît crește volumul gazelor ideale, căci a este ceva mai mare decît coeficientul α al gazelor ($\alpha = 3,66 \cdot 10^{-3}$), la temperaturile obișnuite termenul în t^2 este neglijabil. Rezultă că metoda de măsură a temperaturilor, cu ajutorul rezistenței de Pt, este foarte sensibilă.

Partea esențială a termometrului e un fir de pla -

tină pură, de 0,05 mm diametru, înfășurat în spirală pe un corp de mică sau de porțelan avînd o masă foarte redusă și protejat de un tub de cuarț ori de porțelan. Rezistența se măsoară prin metodele cunoscute din Fizică, luîndu-se măsuri pentru a elimina rezistența firelor de joncțiune. Precizia termometrului, depinde de precizia cu care se măsoară rezistența R . Se poate atinge o precizie de 1/1000.

Pentru a utiliza relația (4) trebuie să cunoaștem constantele R_0 , a și b . În acest scop se măsoară R_t la trei puncte fixe de temperatură, care sînt de obicei 0° , 100° și $444,6^\circ$ (temperatura de fierbere a sulfului). În felul acesta obținem valoarea lui R_0 și două ecuații de felul (4) care ne permit calcularea constantelor a și b . Constantele acestea se pot determina și prin comparație cu termometrul normal. Relația de forma (4) e valabilă între 0° și 660° . Pentru temperaturi joase se utilizează o relație conținînd și un termen în t^3 .

6. Cuplele termoelectrice

Seebeck (1821) a arătat că un circuit format din două metale diferite, (un cuplu) e străbătut de un curent electric atunci cînd contactele A și B a celor două metale (fig.7) se află la temperaturi diferite. Curentul se pune în evidență cu ajutorul unui galvanometru G, cu mică rezistență interioară, intercalat în circuit. Curentul termoelectric se explică prin faptul că la contactul a două metale diferite există o diferență de potențial e care variază cu temperatura. Mergînd pe circuit în sensul cupru - A - fier - B - cupru, constatăm în A (t°) o diferență de potențial electric e_t între cupru și fier, iar în B (t_0°) o diferență de potențial - e_0 între fier și cupru. Pentru întreg circuitul

$$e = e_t - e_0 \quad \text{diferență de potențial}$$

care e diferită de zero cînd temperaturile în A și B sînt diferite, ceea ce produce un curent în circuit. Dacă $t = t_0$, diferențele de potențial în A și B sînt egale și de semne contrare ($e_t = e_0$) și curentul în circuit se anulează

Variația lui e cu temperatura e dată de o relație empirică de forma

$$e = a + bt + ct^2 \quad (5)$$

unde a , b , c sînt constante depinzînd de metalele care formează cuplul ; t este temperatura sudurii calde, cea rece fiind menținută la 0° .

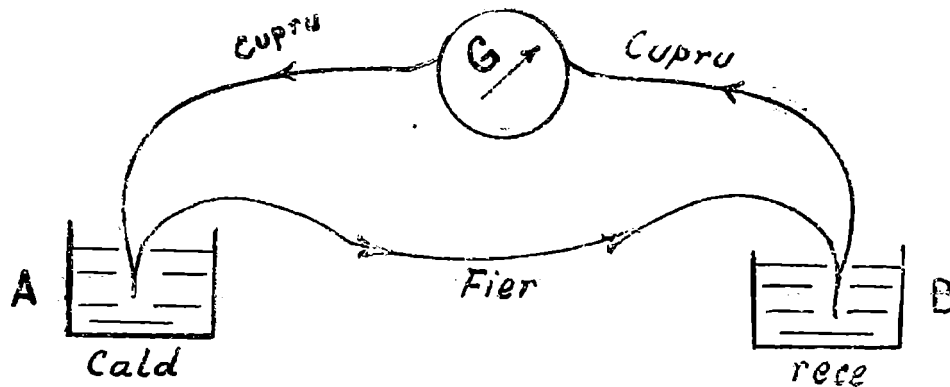


Fig. 7

Pentru unele cuple, și între anumite limite de temperaturi, se poate folosi adesea o relație mai simplă :

$$e = bt + ct^2 \quad (6)$$

Astfel Le Châtelier a verificat relația (6) pentru cuplul platină - paladiu între $100^\circ - 1550^\circ\text{C}$.

Pentru temperaturi înalte, pînă la 1700°C , se utilizează frecvent cuple platină - platină cu 10% rhodiu. Curentul termoelectric este de ordinul milivolților (10^{-3} volți). Sensibilitatea cuplului ($s = \frac{de}{dt}$) se măsoară în microvolți (10^{-6} volți), ea este de cca. 10 microvolți, pentru 1° , pentru cuplul Pt - Pt (+ 10% Rh) la 600°C .

Firele unui astfel de cuplu, sînt sudate sau numai răsucite împreună, iar capetele libere se leagă la un milivoltmetru, sau la un dispozitiv de măsură pentru f.e.m. Firele sînt izolate unul de altul și protejate de un tub de cuarț sau de porțelan. Si la acest termometru, precizia depinde de precizia cu care se măsoară f.e.m., ea poate atinge 1/1000 pentru temperaturi de cca. 1000° .

Se pot realiza și termometre formate din mai multe

cuple termoelectrice, grupate astfel ca forțele e.m. să se adune.

După metalele alese, cuplele termoelectrice pot fi utilizate într-un domeniu foarte întins de temperaturi. Astfel un cuplu format din iridiu - iridiu cu rutheniu , poate fi utilizat pînă la 2000°C . Un cuplu wolfram - wolfram cu molibden , pînă la 2600°C .

Cuplele

Constantan
(60% Cu, 40% Ni) cu $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe} \\ \text{Ag} \\ \text{Cu} \end{array} \right.$

serveșc de la temperaturi foarte joase, (cîteva grade K) pînă la 600°C .

Determinarea constantelor a, b, c din relația (5) se face ca și la termometrul cu rezistență, făcînd 3 măsuri precise a lui e la 3 puncte fixe de temperatură și rezolvînd sistemul de 3 ecuații obținut. Constantele se pot de asemenea determina prin comparație cu termometrul normal.

Cuple termoelectrice, de dimensiuni foarte mici, sub formă de ace termoelectrice, sînt utilizate în biologie pentru a determina temperatura țesuturilor vii.

Pentru temperaturi și mai înalte decît $2000 - 2500^{\circ}\text{C}$ ne folosim de pirometre optice, bazate pe legile repartiției energiei în spectrul termic.

7. Puncte fixe internaționale de temperatură.

Pentru gradarea termometrelor și pentru alte scopuri ale termometriei de precizie, se utilizează puncte fixe de temperatură, dintre care cele mai importante sînt următoarele : (în grade C)

$-182^{\circ},97$	fierberea oxigenului
0°	
100°	
$444^{\circ},6$	fierberea sulfurului
$630^{\circ},5$	topirea stibiului
$960^{\circ},5$	" argintului
1063°	" aurului
1773°	" platinei

Pentru măsuri de precizie se utilizează :

De la 0° abs. - 530°C termometre cu rezistență

" 630° - 1063°C termocuple

" 1063° în sus pirometre optice

Termometrul normal poate fi utilizat de la temperaturi extrem de joase până la 2000°C .

Capitolul II

Energia calorică

8. Cantitatea de căldură a unui corp, nu este altceva decât energia lui calorică. Ea este energia particulelor corpului (molecule, atomi) fiind compusă în general din energia de translație, cea de rotație și de vibrație și în fine din energia potențială a moleculelor. Teoria cinetică și teoria quantelor ne permite să calculăm toate aceste energii și deci energia calorică a corpului.

În Termodinamică energia calorică este considerată în total și notată cu un singur simbol Q , fără a ne preocupa de diferitele mișcări și acțiuni dintre molecule, care concurează la producerea ei.

9. Capacitate calorică, călduri specifice.

Doi corpi deosebite, pot conține la aceeași temperatură, cantități diferite de căldură. De exemplu, la aceeași temperatură, fierul conține o mai mare cantitate de căldură decât o greutate egală de plumb, ceea ce verificăm cu ajutorul calorimetrului. Zicem că fierul are o capacitate calorică mai mare ca a plumbului.

Capacitatea calorică a unui corp se definește prin relația

$$C_m = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad (7)$$

unde ΔQ este cantitatea de căldură, foarte mică dar finită, pe care a primit-o corpul pentru ca temperatura lui să crească cu Δt .

Capacitatea calorică a unui gram de corp se numește căldură specifică (c) și e caracteristică fiecărui corp pentru o temperatură și o presiune determinată. Prin definiție deci $C_m = c \cdot m$, unde m este masa corpului. Relația (7) se poate scrie

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta t \quad (8)$$

După această relație, cantitatea de căldură, dată unui corp, provoacă o creștere liniară de temperatură; concluzie valabilă numai în cazul când căldura specifică n-ar varia cu temperatura. În realitate însă, căldura specifică variază cu temperatura. Pe lângă aceasta, încălzirea provoacă o variație de volum a corpului și contra acestei variații se opun forțe exterioare diferite, fie stinjenind-o, fie împiedecînd-o complet. De condițiunile în care se dilată corpul, depinde și căldura lui specifică.

Dacă nu definim exact condițiunile în care se dilată corpul, căldura lui specifică rămîne nedefinită. Așa că în cazul general, putem considera, pentru un corp, o infinitate de călduri specifice, după condițiunile în care se face dilatarea lui. Pentru a evita confuziuni, definim o căldură specifică sub volum constant (c_v) și o căldură specifică sub presiune constantă (c_p). Atît c_v cît și c_p sînt definite pentru o anumită temperatură.

Pentru corpurile solide și lichide, variația căldurii specifice cu presiunea e destul de mică pentru a o putea neglija în majoritatea experiențelor.

Pentru a putea integra relația (8) putem lua o căldură specifică medie $C_{t_1}^{t_2}$ pe care o considerăm constantă pentru un interval limitat de temperaturi de la t_1 la t_2 . Relația (8) ne conduce atunci la

$$Q = c_{t_1}^{t_2} \cdot m \cdot (t_2 - t_1) \quad (9)$$

Căldura specifică a unui corp înmulțită cu masa lui atomică se numește, pe scurt, căldură atomică; tot așa definim o căldură moleculară. Și în acest caz căldura specifică poate fi definită sub volum constant (C_v) sau sub presiune constantă (C_p).

Relațiile de felul (9) sînt valabile atît timp cît corpul nu-și schimbă starea lui fizică (de ex. pentru un corp solid atît timp cît nu se topește sau nu sublimează).

10. Căldura specifică a apei servește ca unitate de măsură a cantităților de căldură.

Căldura specifică a apei variază cu temperatura, prezentînd (sub presiune normală) un minim în jurul temperaturii de 40°C ; depărtîndu-se de acest minim ea crește mai repede spre temperaturile joase, decît spre cele înalte.

Dacă luăm ca unitate căldura specifică a apei la 15°C , atunci obținem sub presiune normală

$$c_p = 1,0087 \text{ la } 0^{\circ} \quad \text{și} \quad c_p = 0,9975 \text{ la } 40^{\circ}\text{C}$$

Ca unitate de măsură pentru cantitățile de căldură s-a luat cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram de apă distilată, sub presiune normală, de la $14^{\circ},5$ la $15^{\circ},5^{\circ}\text{C}$. (calorie mică, sau gram calorie). O calorie mare (Kg calorie) are loc de cal.mici.

Căldura fiind o formă de energie, caloria se poate exprima în ergi sau în joule.

La începutul termodinamicii (partea II-a) vom vedea că experiențele au dat pentru echivalența energiei mecanice cu cea calorifică (echivalentul mecanic al caloriei) valoarea $426,9 \text{ Kgm p.o. calorie mare}$

$$426,9 \times 9,81 = 4,186 \times 10^3 \text{ jouli p.o. cal.mare}$$

$$\text{sau} \dots\dots\dots = 4,186 \text{ jouli p.o. calorie mică}$$

$$= 4,186 \times 10^7 \text{ ergi p.o. calorie mică.}$$

Notă.

Mai de curînd s-a propus a se defini caloria în intervalul de temperatură $19,5 - 20,5^{\circ}\text{C}$. (în loc de $14,5 - 15,5^{\circ}\text{C}$). Această modificare a definiției caloriei cere schimbarea tuturor valorilor căldurilor specifice din tabelele de constante.

Căldura specifică a apei la 20°C este $0,9986$, rezultă că noua definiție a caloriei aduce modificări ale valorilor căldurilor specifice de ordinul de mărime $1,4 \%$. Echivalentul mecanic al caloriei devine $4,182 \text{ joule p.o.cal.mică}$.

11. Căldurile specifice ale solidelor

Toate corpurile solide cunoscute, au o căldură

specifică mai mică decât a apei. Pentru diferitele corpuri simple în stare solidă, c_p este cuprins (la temperatura obișnuită) între 0,029 pentru bismut și 0,81 pentru litiu.

În tabelul 1, se dau căldurile specifice (c_p) la 18°C pentru câteva elemente mai des utilizate în laborator; iar tabela 2, dă variația căldurii specifice atomice (c_p) a diamantului între 18 și 600°C .

Tabelul 1

	C_p la 18°C		C_p la 18°C
Al	0,214	Sn	0,052
Fe	0,111	Hg	0,033
Ni	0,110	Pt	0,032
Cu	0,092	Au	0,031
Ag	0,056	Pb	0,031

Tabelul 2

Temp. $^\circ\text{C}$	18°	100°	200°	600°
C_p	1,44	2,20	5,24	6,28

Pentru toate corpurile solide, căldurile specifice cresc cu temperatura, tinzînd către o valoare limită, iar la temperaturi joase ele tind asimptotic către valoarea zero, cînd ne apropiem de zero absolut.

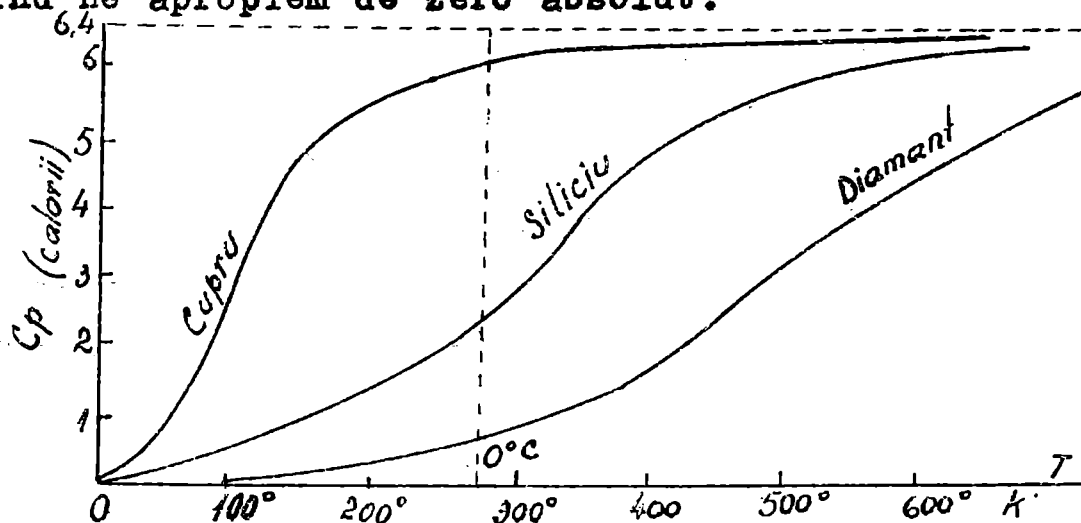


Fig. 8

Experiențe la temperaturi foarte joase, făcute de către Dewar, Nernst, Eucken, Kammerlingh - Onnes ș.a. au arătat neîndoios anularea căldurilor specifice a solidelor, când ne apropiem de zero absolut. Fig. 8 ne arată curbele de variație a căldurilor specifice cu temperatura pentru câteva cazuri caracteristice.

După legea lui Dulong și Petit, căldura atomică sub presiune constantă (C_p), a elementelor simple, în stare solidă este aceeași și egală cu aproximativ 6,4 cal. Curbele din fig. 8 ne arată că legea Dulong și Petit este o lege limită. La temperaturi joase, sau chiar la temperaturi obișnuite pentru unele substanțe ca : diamant, bor, siliciu, căldurile atomice pot avea valori foarte diferite, dar ele tind către valoarea $C_p = 6,4$ cal. când temperatura crește suficient.

Plecînd de la valoarea C_p pentru solide se poate calcula C_v . Teoria cinetică a materiei ne dă pentru

$$C_v = 3 R = 5,96 \text{ cal.}$$

($R = 1,986$ cal fiind const. abs. a gazelor). Si această concluzie este valabilă ca o lege limită, adică C_v tinde către valoarea 5,96 cal. când temperatura crește.

Explicarea teoretică a formei curbelor experimentale, adică găsirea unei relații $C_v = \frac{3}{2} \frac{T}{\theta}$ unde θ este o constantă caracteristică fiecărui element, a fost dată de către Einstein, Debye, Born și alții în teoria cuantelor.

12. Căldura specifică a lichidelor este de obicei de același ordin de mărime cu aceea a substanțelor solide corespunzătoare, la aceeași temperatură, dar ceva mai mare. Și la lichide căldura specifică c_p crește cu temperatura. La soluțiile de săruri în apă, căldura specifică a soluției scade pe măsură ce crește concentrarea. Căldura specifică a gheței la 0°C este 0,5 față de aceea a apei care este 1,0087 la aceeași temperatură.

13. Căldurile specifice ale gazelor

Pe cînd la solide influența condițiilor exterioare, asupra căldurilor specifice este mică, la gaze din contră, condițiunile de presiune sub care se dilată gazul joacă un rol important, ceea ce se înțelege ușor, fiind vorba de variații mari de volum, care se produc atunci cînd încălzim un gaz.

Și la gaze putem defini cele două cazuri particulare, care ne dau c_p și c_v .

Încalzind gazul într-un corp de pompă, cu piston mobil menținut în echilibru de presiunea atmosferei și încălzind, se produce o dilatare sub presiune constantă. Căldura specifică care intervine este c_p .

Dacă în același dispozitiv împiedicăm mișcarea pistonului încălzirea se face sub volum constant. Intervine c_v .

În teoria cinetică se demonstrează că^{x)}, la gaze, căldurile specifice se pot exprima simplu în funcție de numărul gradelor de libertate n pe care le are particula gazului și anume

$$(10) \quad c_v = \frac{n}{2} \frac{R}{M} \quad \text{și} \quad c_p = c_v + \frac{R}{M} = \frac{n+2}{2} \frac{R}{M}$$

unde R este constanta absolută a gazelor (1,986 cal.) iar M masa moleculară (sau atomică) a gazului considerat.

Astfel pentru gazele monoatomice (He, Ar, Kr, Xe, vapori de Hg) atomii gazului au trei grade de libertate, deoarece mișcarea atomilor se poate descompune după trei axe de coordonate. Obținem deci pentru gazele monoatomice

$$c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{M} \quad \text{și} \quad c_p = \frac{5}{2} \frac{R}{M} \quad \text{iar căldurile atomice}$$

$$c_v = \frac{3}{2} R \quad c_p = \frac{5}{2} R \quad \text{și raportul căldurilor specifice}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1,66...$$

x) Vezi Cap. VI.

Pentru gazele biatomice ($H_2, O_2, N_2, \text{ aer}$) molecula lor fiind formată din doi atomi, mai avem de considerat, în afară de mișcarea de translație, rotația celor doi atomi în jurul centrului lor comun de greutate. Și această mișcare o descompunem, ca mișcare de rotație în jurul celor trei axe de coordonate, observând însă că pentru mișcarea care se face în jurul axei care traversează cei doi atomi ai moleculei (axa Oy din fig. 9) energia corespunzătoare este neglijabilă (momentul de inerție este foarte mic). Mai avem astfel de adăugat

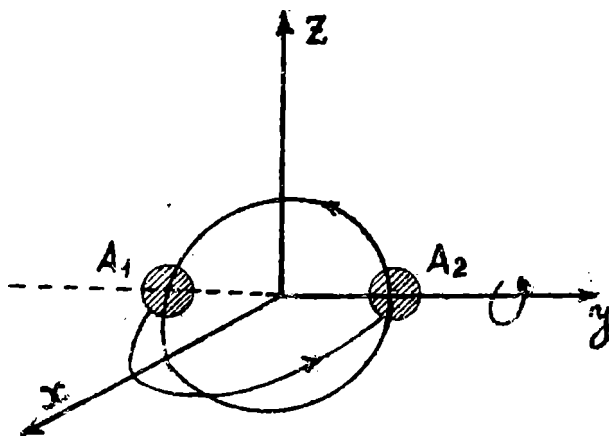


Fig. 9

numai două grade de libertate, încît

$$C_v = \frac{5}{2} R \text{ și } C_p = \frac{7}{2} R$$

iar

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1,40$$

Pentru toate celelalte gaze cu molecula formată din 3 sau mai mulți atomi,

intră în joc toate cele 3 grade de libertate ale mișcării de rotație astfel că $n = 6$. Găsim

$$C_v = 3 R \text{ și } C_p = 4 R \text{ iar } \gamma = \frac{4}{3} = 1,33$$

Aceste rezultate teoretice sînt confirmate de experiență. Se observă numai abateri mici de la valorile calculate, abateri care provin de la faptul că teoria e dată pentru gaze ideale, pe cînd experiențele se fac asupra unor gaze reale.

Pentru aer, la temperatura obișnuită (18°) :

$$c_p = 0,240 \quad c_v = 0,171 \quad \gamma = 1,40$$

14. Căldurile latente.

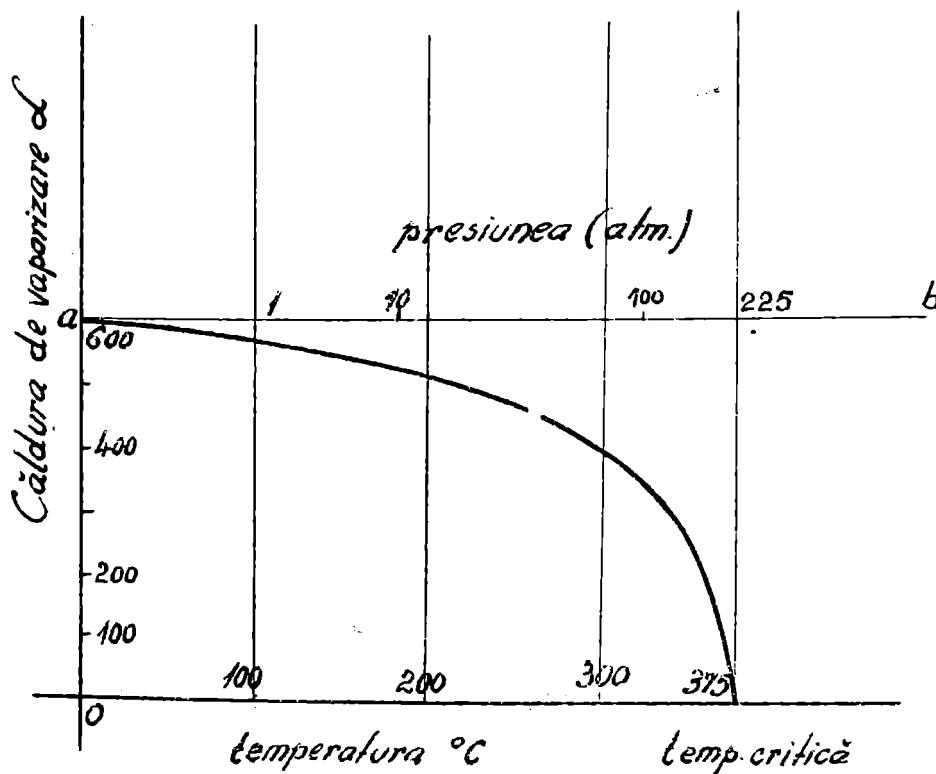
Sînt cantitățile de căldură manifestate la schimbarea de stare a unui corp. Așa de exemplu, căldura latentă de

topire (L) este cantitatea de căldură absorbită de 1 g de substanță, pentru a trece din starea solidă în starea lichidă, sub presiunea normală.

Căldura latentă de topire variază cu presiunea și cu temperatura, dar pentru a obține o variație sensibilă a temperaturii de topire, trebuie să exercităm asupra corpului presiuni foarte mari. În practică temperatura de fuziune poate fi considerată constantă când presiunea variază în jurul presiunii atmosferice.

Căldura latentă de fuziune a apei este $L = 79,7$ cal.

Căldura latentă de vaporizare (\mathcal{L}) este cantitatea absorbită de 1 g de lichid, pentru a trece în starea de vapori. \mathcal{L} variază cu temperatura și cu presiunea. De cele mai multe ori \mathcal{L} este dat pentru temperatura de fierbere a lichidului sub presiunea normală. Spre deosebire de fuziune, variația temperaturii de fierbere cu presiunea este destul de mare. De exemplu, în jurul temperaturii de 100°C , temperatura de fierbere a apei variază cam cu $+ 0^{\circ},4$ pentru o creștere a presiunii de 1 cm.mercur.



Căldura de vaporizare variază repede cu temperatura; ea scade când temperatura crește și se anulează la temperatura critică (la apă $t_c = 375^{\circ}\text{C}$).

Pentru apă putem utiliza între $0^{\circ} \rightarrow 100^{\circ}\text{C}$ formula lui Henning

Fig. 10

$$\mathcal{L} = 598,80 - 0,5994 t \text{ calorii (11)}$$

Pentru intervale mai mari de temperaturi L variază cu temperatura după o relație care nu mai e liniară. În figura 10. se dă curba de variație a căldurii de vaporizare a apei cu temperatura. Linia a b, paralelă cu axa absciselor, dă scara presiunilor; la 100°C , presiunea vaporilor este de 1 atmosferă, iar la temperatura critică 375°C , presiunea vaporilor este de 225 atm.

Toate celelalte substanțe obișnuite, au o căldură de vaporizare mult mai mică decât a apei.

Astfel alcoolul etilic, benzenul, eterul ordinar, au la temperatura lor de fierbere căldurile de vaporizare 236 cal. 94,9 cal. și 90,45 cal.

Afară de căldurile latente amintite, mai putem defini căldura latentă de sublimare, de transformare alotropică, de disoluție, diluare, ionizare.

Capitolul III

Calorimetria

15. Schimbul de căldură

Calorimetria se ocupă cu măsurarea cantităților de căldură : călduri specifice, călduri latente, călduri de reacțiune.

O metodă generală utilizată în calorimetrie, este aceea după care provocăm un schimb de căldură între corpul supus experienței și alt corp a cărui capacitate calorifică ne este cunoscută.

Experiența dovedește că dacă punem în contact două corpuri, sau două grupuri de corpuri, la temperaturi diferite și izolate termic de mediul exterior, se produce o egalizare a temperaturilor (echilibru izoterm). Viteza cu care se stabilește echilibrul izoterm depinde de ușurința cu care corpurile conduc căldura care trece de la corpurile mai calde la cele mai reci.

Trecerea căldurii dintr-un punct în altul al unui grup de corpuri se poate face prin conductibilitate, prin convecție sau prin radiație. În cazul unei bare metalice de exemplu, căldura se transmite prin conductibilitate de la un capăt la celălalt al barei. Atomii metalului sînt puși în vibrație de căldură și această vibrație se transmite din aproape în aproape pînă la cealaltă extremitate a barei. În cazul lichidelor și al gazelor porțiuni întregi de fluid se pot deplasa dintr-un punct în altul al sistemului, ușurînd transmiterea căldurii prin convecție.

În fine căldura se poate propaga și prin vid, fără suport material, sub formă de energie radiantă.

Schimbul de căldură între două grupe de corpuri, la temperaturi diferite, se face după legea conservării energiei aplicată la energia calorifică.

Cînd se produce egalizarea de temperatură a celor două grupe de corpuri și nu se constată apariția altui fel de

energie pe lângă cea calorică, atunci cantitatea totală de căldură pierdută de unul din grupele de corpuri este egală cu aceea primită de celălalt grup (egalitatea schimburilor de căldură).

Conductibilitatea (sau conducția) termică

Intervine ori de câte ori un corp conductor de căldură are părți ale sale la temperaturi diferite. De ex. putem studia cazul unei plăci sau a unui perete solid, bun conductor care are cele două fețe ale sale la temperaturi diferite.

Fața caldă A este menținută la o temperatură constantă t_1 de mediul cu care ea este în contact (un gaz sau un lichid oarecare). În același fel fața rece B este menținută la temperatura constantă t_2 ($t_2 < t_1$) fig. 11.

Deoarece temperaturile tind să se egalizeze prin intermediul peretelui conductor, o cantitate de căldură îl străbate trecînd de la fața caldă la cea rece. În scurt timp se stabilește un regim permanent (staționar) definit prin trecerea unei cantități constante de căldură, în unitatea de timp, de la fața caldă la cea rece a peretelui. Pentru simplificare,

peretele să fie omogen, fețele sale A și B paralele iar distanța dintre ele să fie l .

Diferitele plane A' paralele cu fețele peretelui reprezintă în regim staționar suprafețe izoterme. Un astfel de plan A' primește în unitatea de timp tot atîta căldură cîtă cedează.

Căldura nu se propagă lateral deoarece planul A' are aceeași temperatură pe toată întinderea lui.

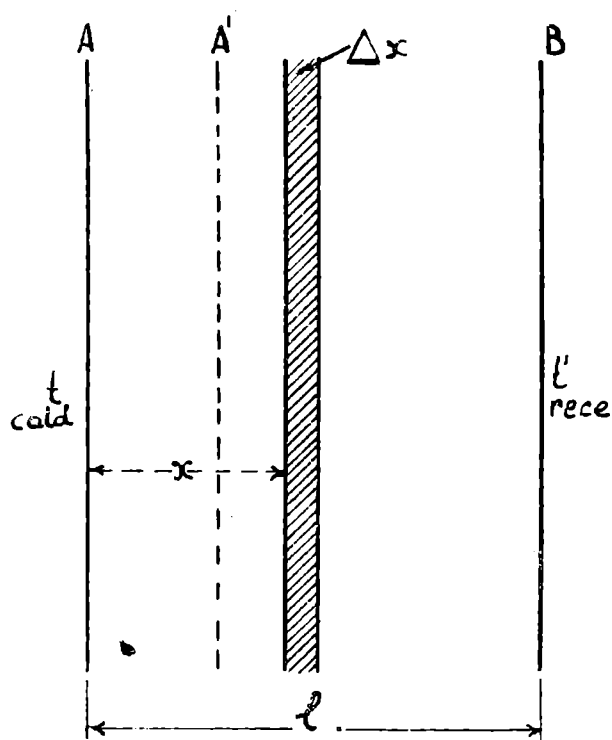


Fig. 11.

Două plane izoterme foarte apropiate delimitează o pătură foarte subțire Δx , din grosimea peretelui. Diferența de temperaturi între fețele acestei pături este Δt , iar raportul $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ se numește căderea (sau gradientul) de temperatură.

După ipoteza lui Fourier (1822) căldura străbate normal suprafețele izoterme și cantitatea de căldură Q care trece pe secundă printr-o suprafață S a păturii de grosime Δx este :

$$(a) \quad \frac{Q}{\text{sec}} = K S \frac{\Delta t}{\Delta x}$$

unde K este o constantă caracteristică a materialului din care e făcut peretele, numită conductibilitate (sau conducție termică). Q / sec . se numește fluxul de căldură.

Fiindcă în regim permanent acest flux este constant rezultă din relația (a) că și gradientul de temperatură $\frac{\Delta t}{\Delta x}$ este constant; luând $t_1 > t_2$ gradientul este negativ (temperatura scade când x crește).

$$\frac{\Delta t}{\Delta x} = -a \quad \Delta t = -a \Delta x \quad \text{iar prin integrare :}$$

$$(b) \quad t = -ax + b \quad a \text{ și } b \text{ fiind constante}$$

relație care ne arată că temperatura scade liniar de la fața caldă la cea rece.

Pentru aflarea constantelor a și b observăm că pentru $x = 0$, $t = t_1$ deci $b = t_1$ iar pentru $x = l$ $t = t_2$ deci

$$a = \frac{t_1 - t_2}{-l}$$

Relația (2) devine :

$$(c) \quad t = t_1 - \frac{t_1 - t_2}{l} x$$

Cu explicațiile date relația (a) ne dă prin integrare :

$$\frac{Q}{\text{sec}} = K S \frac{t_1 - t_2}{l}$$

sau dacă luăm cantitatea de căldură Q care trece în timpul θ de la A la B :

$$(d) \quad \frac{Q}{\theta} = K S \frac{t_1 - t_2}{l}$$

relație cunoscută sub numele de formula lui Fourier.

Toate concluziile deduse din această formulă se verifică experimental.

Conductibilitatea K reprezintă cantitatea de căldură care străbate într-o secundă o secțiune de un cm^2 a unui perete de o grosime de 1 cm. ale cărui fețe paralele se află la o diferență de temperatură de 1°C .

Putem scrie relația (d)

$$K = \frac{Q}{\theta} \frac{l}{S} \frac{1}{t_1 - t_2}$$

care arată că în sistemul C.G.S., K se măsoară în $\frac{\text{cal}}{\text{sec}} \frac{\text{cm}}{\text{cm}^2 \text{ grad}}$ adică în cal./sec. . grad. cm.

Pentru metalele cele mai bune conducătoare K are valoarea (dată în unități C G S) :

Ag	1,01
Cu	0,90
alamă	0,27

Pentru câteva solide rău conducătoare de căldură K are în aceleași unități valoarea :

sticlă	0,0023
ebonit	0,0004
lemn	0,0003 - 0,0009

Pentru gazele He, H_2 , aer, în condiții normale K are valorile

He	0,00034	Se vede că hidrogenul este de cinci ori mai bun conducător de căldură decât aerul, proprietate folosită în calorimetrul Nernst.
H_2	0,00032	
aer	0,00006	

Conductibilitatea gazelor scade cu presiunea astfel că pentru vid $K = 0$ adică vidul este cel mai bun izolant caloric, proprietate folosită în construcția vaselor Dewar (cu pereții dublii, argințați interior, cu vid între ei).

Vasele calorimetrelor folosite în laborator sînt construite de obicei din alamă nichelată cu o grosime a pereților de $\sim 0,5 - 1$ mm.

Prin pereții acestor vase se produc pierderi de căldură prin conductibilitate, deoarece lichidul din vasul calorimetric are o temperatură mai ridicată decît a mediului exterior.

Această pierdere se micșorează lucrînd astfel ca diferența de temperatură față de mediul exterior să fie mică ($2 - 3^{\circ}\text{C}$) sau prin diferite procedee se menține în jurul vasului calorimetric o temperatură egală cu aceea din interior.

În tehnică conductibilitatea K se definește în unitățile : Kg. caloria / metru, oră, gradică $\frac{\text{Kgc} \cdot \text{m}}{\text{oră} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{grad}}$

În aceste unități valoarea lui K este de 360 ori mai mare ca în unitățile C.G.S ; astfel pentru argint $K = 364$ pentru alamă $K = 97$ etc.

Pentru nevoile practice se consideră bune conducătoare corpurile care, în acest ultim sistem de unități, au $K > 10$ iar rele conducătoare, acelea pentru care $K < 10$. Dacă valoarea K este mai mică decît 0,2 corpul cade în categoria izolațiilor termice (plută, vată de sticlă etc.)

În afară de cazul peretelui (plăcii) cu fețele la temperaturi diferite mai intervine adesea problema de conductibilitate a unei bare bune conducătoare cu capetele la temperaturi diferite, a unui tub din material conductor cu temperatură diferită în interior față de exterior ș.a.

În cazul barei studiul conductibilității se face ca și în cazul peretelui dar cu deosebire că trebuie să ținem seama de pierderea de căldură în lungul barei prin cedarea parțială de căldură mediului exterior. Gradientul de temperatură nu mai e constant în lungul barei și scăderea temperaturii de la capătul cald la cel rece, nu mai e liniar, ci se produce o scădere mai rapidă a temperaturii.

În figura 12 se arată scăderea temperaturii în cazul peretelui (linia plină) și în cazul barei (linia punctată) pentru aceleași temperaturi extreme.

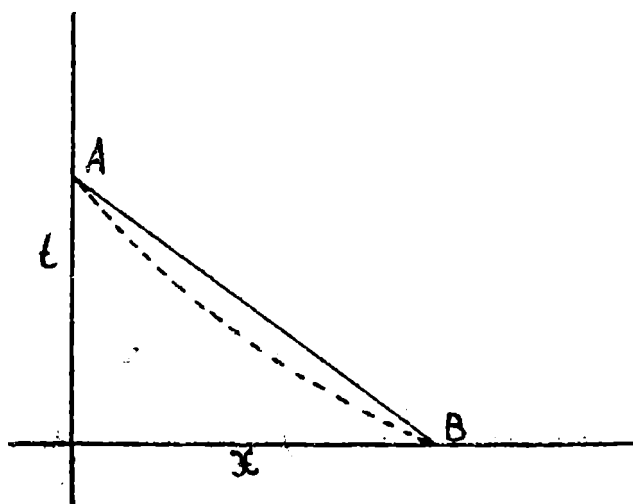


Fig.12

Propagarea căldurii prin radiare (radiație) se va studia în volumul de optică fizică.

Acum amintim numai că un corp încălzit emite radiațiuni la ori și ce temperatură. Radiațiunile emise au lungimi de undă diferite și se propagă în vid cu viteza luminii de $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec.

Energia totală radiată depinde nu numai de temperatură ci și de natura suprafeții corpului. La o anumită temperatură energia maximă este radiată de corpul negru.

[Corp negru este acel corp a cărui suprafață absoarbe și emite toate radiațiile pe care le primește. Practic el este realizat printr-o cavitate (sferă, cilindru) opacă, menținută la temperatură constantă și prevăzută cu o deschidere prin care pot ieși radiațiile.

Și mai simplu, o placă de porțelan mat, dată cu negru de fum realizează practic corpul negru.]

După legea lui Stefan (1874) energia totală radiată de un corp negru este proporțională cu puterea 4-a a temperaturii absolute.

$$\epsilon_T = \sigma T^4$$

unde ϵ_T este energia totală emisă de un centimetru pătrat din suprafața corpului, pe secundă, la temperatura absolută T iar σ este o constantă pentru corpul negru cu valoarea în unități C.G.S:

$$\sigma = 5,73 \cdot 10^{-5} \text{ ergi/sec. cm}^2 \text{ grad}^4 \text{ sau}$$

$$\sigma = 5,73 \cdot 10^{-12} \text{ watt/cm}^2 \text{ grad}^4.$$

Corpurile obișnuite a căror suprafață nu are proprietățile corpului negru radiază la toate temperaturile mai puțină energie decât corpul negru. Astfel un corp cu suprafața

plană lucioasă sau argintată radiază mult mai puțină căldură decât corpul negru. Pentru acest motiv suprafața exterioară a vaselor calorimetrice obișnuite este nichelată. Pentru același motiv pereții interiori (între care se face vid) ai unui pahar Dewar sînt argințați.

Metodele calorimetrice

16. Metoda încălzirii apei (metoda amestecurilor).

După această metodă, corpul studiat cedează o parte din căldura sa, unei cantități determinate de apă, pînă ce echilibrul izoterm e realizat. Aparatul utilizat este calorimetrul obișnuit. Fie p masa corpului, c căldura lui specifică și t' temperatura la care a fost încălzit. Fie, pe de altă parte m masa apei din calorimetru, t_0 temperatura ei inițială și $t' > t_0$. După introducerea corpului în calorimetru temperatura s-a uniformizat la t grade. Apa a primit cantitatea de căldură $m(t - t_0)$ iar corpul a pierdut $p c (t' - t)$. Mai ținem seama de faptul că vasul calorimetric, agitatorul, termometrul au trecut de la temperatura t_0 la t absorbînd cantitățile de căldură :

$$p'c' (t - t_0); p''c'' (t - t_0) ; p''' c''' (t - t_0)$$

unde p' , p'' , p''' sînt masele iar c' , c'' , c''' sînt căldurile specifice ale corpurilor amintite. Insemnînd $\sum p.c = A$ (valoarea în apă a calorimetrului) și scriînd egalitatea schimburilor de căldură obținem :

$$(m + A) (t - t_0) = p.c (t' - t) \quad (12)$$

de unde putem scoate valoarea lui c .

Pentru măsuri precise mai sînt precauțiuni de luat și corecțiuni de făcut, privind căldura pierdută de calorimetru prin radiare. Pentru a micșora această pierdere e bine să alegem dimensiunile corpului și cantitatea de apă astfel că ridicarea de temperatură a apei din calorimetru să nu întrecă $1 - 2^\circ\text{C}$.

Vasul calorimetric poate fi așezat în alt vas cu pe

reții dubli, închizînd între ei o manta de apă. Căldura pierdută prin radiare e calculată măsurînd încălzirea mantalei de apă. În alte metode, temperatura mantalei de apă se poate varia în cursul experienței, astfel ca să rămînă identică cu aceea a calorimetrului. În acest caz pierderea prin radiare e neglijabilă.

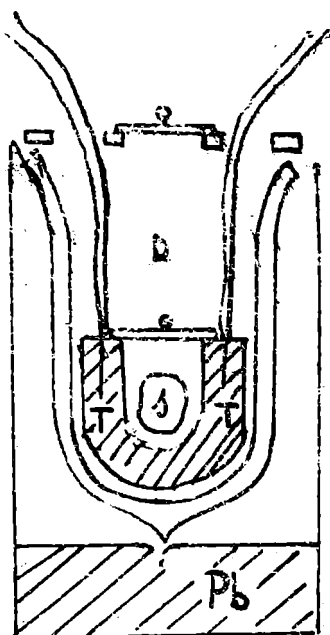


Fig. 13

Fizicianul G.W. Richmann, (+1733) colaboratorul marelui savant M.V. Lomonosov a făcut și experiențe de calorimetrie (de la 1750). El a dedus formula pe care se bazează metoda amestecurilor și a arătat cum se poate obține căldura specifică a unui corp prin cantitatea de zăpadă topită, metodă utilizată mai târziu și de Rumford.

Calorimetrul bloc

Se pot construi calorimetre bazate pe același principiu ca al calorimetrului cu apă, dar în care corpul care primește căldura să fie un bloc de metal.

Astfel în calorimetrul schițat în fig. 13 corpul încălzit cedează căldura sa unui bloc de cupru, scobit în formă de pahar și introdus într-un vas Dewar (D). Temperatura blocului e măsurată cu ajutorul unor cuple termoelectrice (T). Totul e așezat într-un cilindru de Zn lestat cu plumb și introdus într-un pahar cu apă. Avantajul acestui calorimetru este că permite determinarea căldurilor specifice la temperaturi înalte, pînă la 900°C.

17. Metoda topirii gheții, consistă în a pune corpul cald, a cărui căldură specifică vrem să o determinăm, în scobitura unui bloc de gheață. Se măsoară cantitatea de apă m provenită din topirea gheții. Relația

$$p.c.t. = m \cdot 79,7 \quad (13)$$

ne permite calcularea căldurii specifice c .

Această metodă a fost perfecționată de către Lavoisier și Laplace.

În calorimetrul Bunsen se măsoară în mod comod și precis cantitatea de apă rezultată din topirea gheții. Se utilizează în acest scop contracția de volum care se produce la topirea gheții.

Aparatul, schițat în fig.14 se compune dintr-un rezervor de sticlă R care are sudată, la partea superioară, o eprubetă E, iar la partea inferioară se continuă printr-un tub în U, terminat cu tubul orizontal T. În rezervorul R se pune apă, iar partea inferioară e plină cu mercur care ajunge până în tubul U. Calorimetrul e ținut în apă cu gheață la 0°. Prin evaporarea unei mici cantități de eter în eprubeta E se produce, în jurul ei o manta de gheață (g) și mercurul înaintează în tubul orizontal de la a spre a' . Pe o riglă gradată,

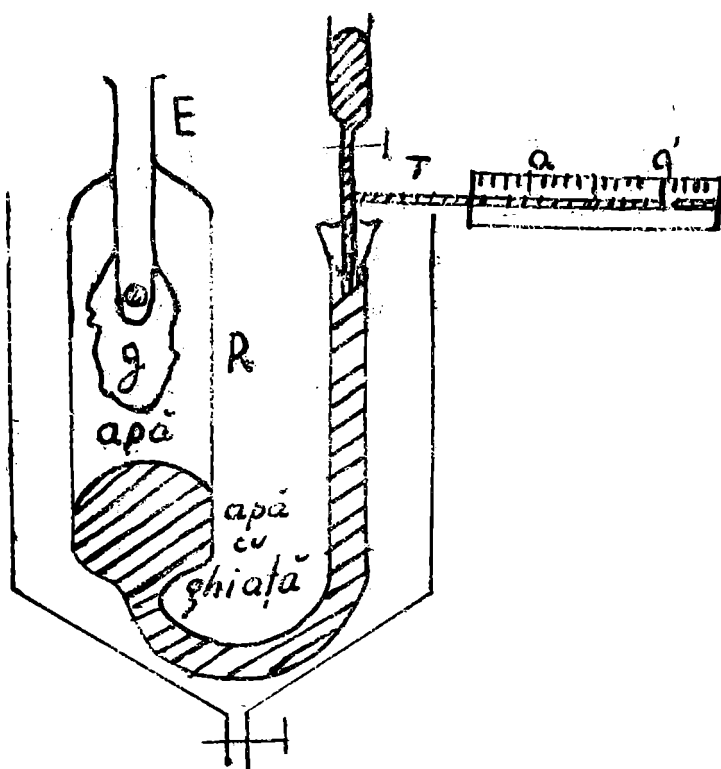


Fig.14

fixată de tubul orizontal, se pot citi diviziunile în dreptul cărora se oprește mercurul. Se etalonează apoi aparatul cu o cantitate m de apă, la temperatura t' , care se toarnă în eprubeta E. O fracțiune din manta de gheață g se topește și mercurul se retrage din a' spre a cu n' diviziuni. O diviziune a riglei valorează $\frac{mt'}{n'}$ calorii.

Acum, după ce am scos apa, se introduce în eprubeta E corpul, de masă p , încălzit la temperatura t ; mercurul se retrage în tubul orizontal cu n diviziuni. Din relația calorimetrică :

$$p \cdot c \cdot t = n \frac{mt'}{n'} \quad (14)$$

calculăm căldura specifică c

Calorimetrul Bunsen este un tip de calorimetru cu temperatură constantă (0°). Pentru măsuri de precizie se ține seama aici că aparatul primește o mică cantitate de căldură de la mediul exterior.

18. In Metoda electrică, se produce încălzirea substanței a cărei căldură specifică vrem să o determinăm, cu ajutorul unei rezistențe metalice străbătută de un curent electric.

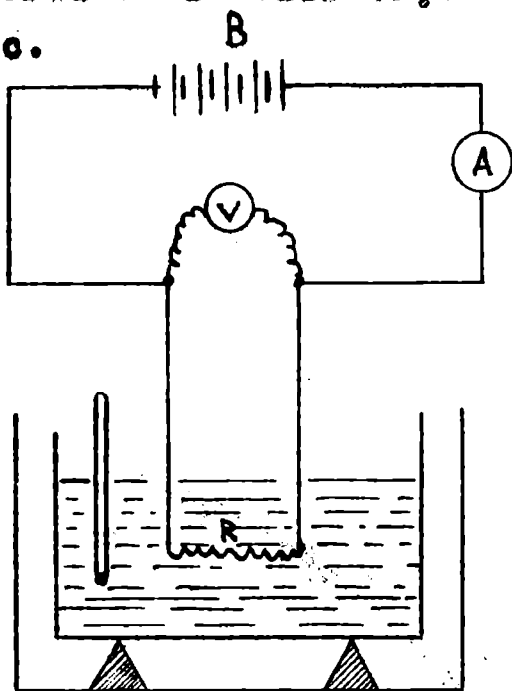


Figura 15 schematizează dispozitivul pentru măsurat căldura specifică a unui lichid izolant. In lichid s-a introdus o rezistență de metal străbătută de un curent i dat de o baterie de acumulatori B. Un ampermetru A și un voltmetru V ne dau intensitatea i a curentului și diferența de potențial V la capetele rezistenței.

Lucrul corespunzător curentului, pe timpul θ este

Fig.15

$$\gamma = V i \theta \quad \text{și} \quad Q = \frac{V i \theta}{J} \quad (15)$$

unde J este o constantă (echivalentul mecanic al caloriei).

De fapt, in timpul experienței, rezistența variază cu temperatura și deci și diferența de potențial de capetele ei. Relația (15) e valabilă numai pentru variații elementare

$$d \gamma = V \cdot i \cdot d\theta \quad (16)$$

și lucrul total va fi obținut prin integrarea expresiunii (16)

Ne apropiem est mai mult de condițiunile ideale făcând citirea lui i și v la intervale mici de timp $\Delta \theta$ și făcând suma

$$\sum_0^{\theta} V i \cdot \Delta \theta$$

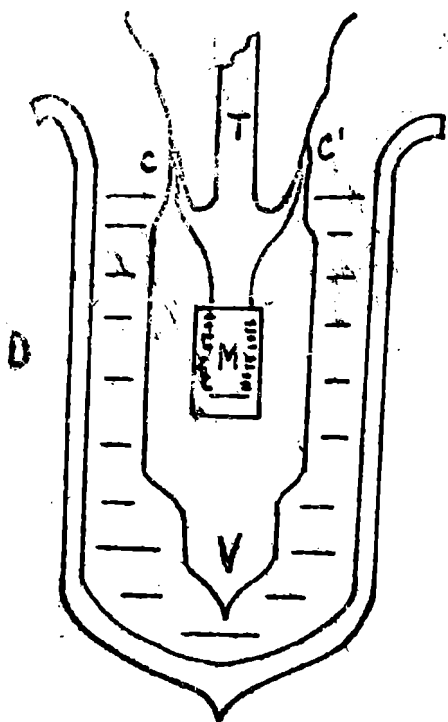
Dacă pe timpul θ cît a trecut curentul, lichidul s-a încălzit de la t_0 la t grade, relația calorimetrică se scrie

$$m \cdot c \cdot (t - t_0) = \frac{\sum VI \Delta \theta}{J} \quad (17)$$

unde m este masa lichidului din calorimetru și c căldura lui specifică.

Avantajul metodei este că putem utiliza rezistența metalică de platină, în exp. mai precise ca termometru, ceea ce e folositor mai ales atunci cînd vrem să lucrăm la temperaturi foarte joase. Pentru aceste cazuri calorimetrul poate fi alcătuit ca în fig.16 (Nernst, Eucken ș.a.)

Fie de determinat căldura specifică a unui metal la temperaturi foarte joase, se lucrează metalul în forma unui mic cilindru M , apoi se taie în el o rigolă circulară adîncă,



în care se introduce o spirală de platină, izolată de metal. Corpul M se introduce apoi în vasul de sticlă V , scoțînd capetele rezistenței de platină prin c și c' unde ele sînt sudate în sticlă. La începutul experienței se introduce în V hidrogen și tot vasul e cufundat într-un pahar Dewar D plin cu gaz lichefiat (hidrogen, heliu).

Hidrogenul, bun conducător de căldură transmite corpului metalic M , temperatura foarte joasă din paharul Dewar. Se scoate hidrogenul și se face vid înaintat în V , prin aceasta corpul M este termic izo-

Fig.16

lat. Acum se trece curentul prin rezistența de platină. În același timp rezistența servește ca termometru. Știînd cantitatea de căldură corespunzătoare debitului de curent pe un timp θ și pe de altă parte măsurînd ridicarea de temperatură (măsurată cu ajutorul rezistenței din M) deducem, ca după relația (17), căldura specifică pentru diferite intervale de temperatură.

Cu astfel de calorimetre s-au obținut curbele de variație a căldurilor specifice cu temperatura ca acele reproduse în fig.8.

Calorimetrul diferențial (fig.17)

Este compus din două vase calorimetrice identice. În unul din vase se petrece fenomenul a cărui manifestare de căldură vrem s-o măsurăm, iar în celălalt se produce o variație de căldură prin metoda electrică, astfel că temperatura celor două calorimetre să rămână mereu aceeași. Temperatura celor două calorimetre se măsoară cu ajutorul unui cuplu termoelectric. Substanța care se încălzește poate fi apa sau un metal ca în calorimetrul bloc. Obținem și aici.

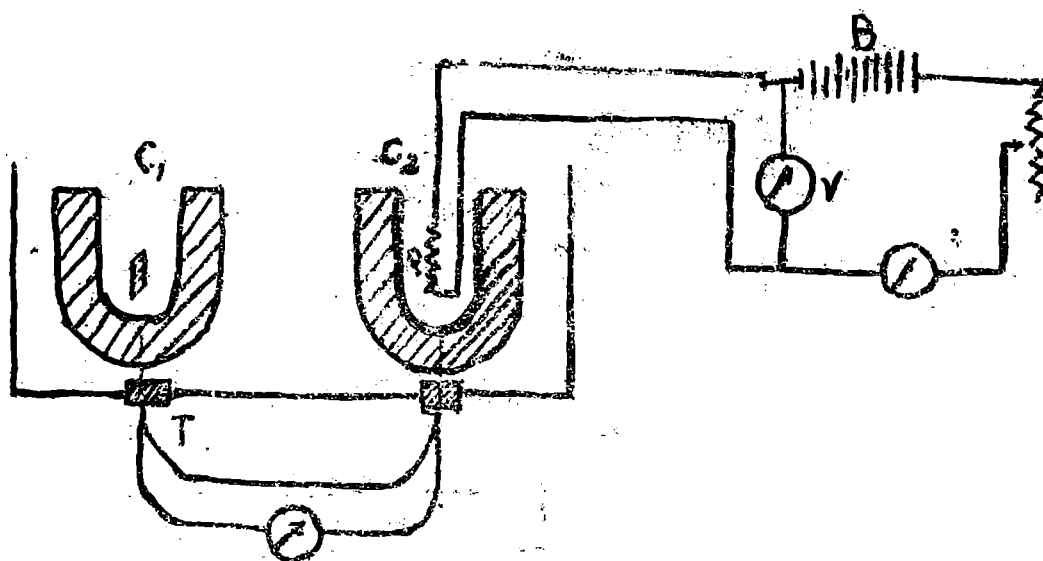


Fig.17

$$Q = \frac{\sum V \cdot i \cdot \Delta \theta}{J} \quad (18)$$

Calorimetrele diferențiale sînt foarte sensibile și dau rezultate precise.

19. Alte metode calorimetrice sînt bazate pe condensarea vaporilor asupra corpului considerat (J.Jolly), pe vaporizarea unei cantități de lichid cu ajutorul corpului (aer lichid în metoda Dewar), pe viteza lui de răcire ș.a. Pentru gaze există mai multe metode anume instituite. (vezi cap.X).

Capitolul IV

Sistem, stare, transformare, în sensul termodinamic

În înțelesul strict termodinamic, un sistem este orice porțiune limitată din spațiu care poate primi o interpretare termodinamică. Sistemul poate fi format din unul sau mai multe corpuri simple, dar poate fi și complet lipsit de materie condensată. Astfel o porțiune vidă din spațiu, străbătută de raze luminoase, conține energie și deci se poate interpreta termodinamic; ea formează un sistem termodinamic.

Prin procedee în general simple sistemul poate fi izolat de corpurile exterioare cât și (parțial sau total) de influența factorilor fizici exteriori. Astfel în deducerile termodinamice se consideră "sistemul" care formează o unitate aparte de "mediul exterior".

Un sistem termodinamic poate fi omogen sau eterogen. Sistemul e omogen atunci când în interiorul său nu există suprafețe de separație (Planck). Un astfel de sistem are în diferite porțiuni extrem de mici ale sale, proprietăți fizice identice. Dar această identitate nu o urmărim până la dimensiunea moleculară, astfel că omogenitatea pe care o definim în sensul termodinamic e diferită de omogenitatea chimică. Un amestec de diferite gaze, care nu reacționează chimic între ele, este un sistem termodinamic omogen, deși moleculele sistemului sînt diferite. Tot așa o soluție de zahăr în apă, sau chiar un electrolit, sînt sisteme termodinamice omogene atît timp cît condițiunile exterioare nu depășesc anumite limite.

Cînd sistemul e format din mai multe domenii omogene diferite, între care există suprafețe de separație, el este eterogen (ghiață cu apă).

Starea unui sistem termodinamic se definește prin proprietățile lui fizice: volum, presiune, temperatură, densitate, viscozitate, proprietăți electrice, magnetice, optice ș.a.

Cînd valoarea numerică a niciuneia dintre proprietățile fizice ale sistemului nu se schimbă cu timpul, zicem că sistemul este în echilibru. În caz contrar, sistemul se transformă.

Ecuatia de stare. Starea unui sistem ar fi prea greu de definit dacă toate proprietățile fizice enumerate ar fi independente unele de altele și traducerea stării corpului în limbaj matematic ar fi aproape imposibilă din cauza marelui număr de variabile.

Experiența arată însă că între proprietățile fizice ale unui sistem există relațiuni bine definite. Pentru un fluid omogen de exemplu (gaz, lichid), toate celelalte proprietăți fizice pot fi exprimate în funcție de alte două proprietăți alese în mod arbitrar. Fie A, B, C, D, ...N. Proprietățile fizice ale sistemului. Alegem ca variabile de exemplu proprietățile A și B. După cele spuse rezultă :

$$C = f(A, B) ; \quad D = f_1(A, B) \dots N = f_n(A, B) \quad 19$$

Astfel că toate proprietățile fluidului omogen, sînt exprimate în funcție de variabilele A și B.

Oricare dintre ecuațiile (19) este o ecuație de stare a sistemului.

Dintre toate proprietățile fizice ale unui sistem, acelea care au o importanță mai mare în termodinamică sînt : presiunea, volumul și temperatura. Schimbarea acestor proprietăți produce transformările cele mai importante ale sistemului.

Alegînd ca variabile independente presiunea și volumul, iar cealaltă variabilă care ne interesează fiind temperatura, vom obține o ecuație de felul

$$t = f(p, v) \quad \text{sau} \quad \mathcal{L}(p, v, t) = 0 \quad (20)$$

ecuația (20) este ecuația de stare sau ecuația caracteristică a sistemului pentru variabilele p, v și t.

Ecuația (20) reprezintă o suprafață în spațiu care se numește suprafața caracteristică a sistemului.

Intr-o reprezentare spațială cu 3 axe de coordonate p, v, t , pentru fiecare grup de valori p, v, t care satisface ecuația (20) corespunde un punct M pe suprafața caracteristică S (fig. 18). Când sistemul se transformă punctul reprezentativ M se plimbă pe suprafața caracteristică.

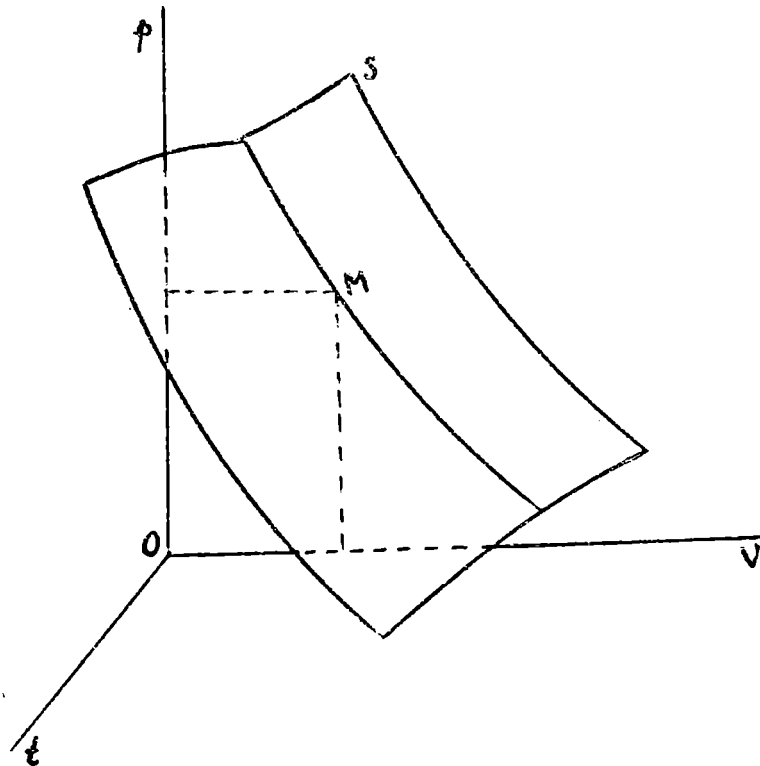


Fig. 18

punct de pe curbă corespunde o valoare a lui t pe care o calculăm cu ajutorul ecuației de stare.

Acest fel de reprezentare grafică, plană, a fost introdus în termodinamică de către Clapeyron.^{x)} (1834)

21. Diferite feluri de transformări.

Dacă în timpul transformării unui sistem, temperatura lui rămâne neschimbată, se zice că el suferă o transformare

izotermă. Matematic exprimăm această condițiune făcând în ecuația de stare $t = \text{constant}$ și $dt = 0$.

x) B.P.E. Clapeyron, inginer, fost mult timp profesor la Inst. Căilor de Comunicații din Petersburg.

Pentru simplificarea ne mărginim de obicei a reprezenta grafic mersul transformării în planul (p, v) rămânind ca temperatura corespunzătoare fiecărui punct să fie calculată cu ajutorul relației (20). Vom obține o reprezentare grafică plană ca aceea din fig. 19.

Când sistemul se transformă, punctul reprezentativ M descrie o curbă $M M_1 \dots M_n$ în planul p, v . La fiecare

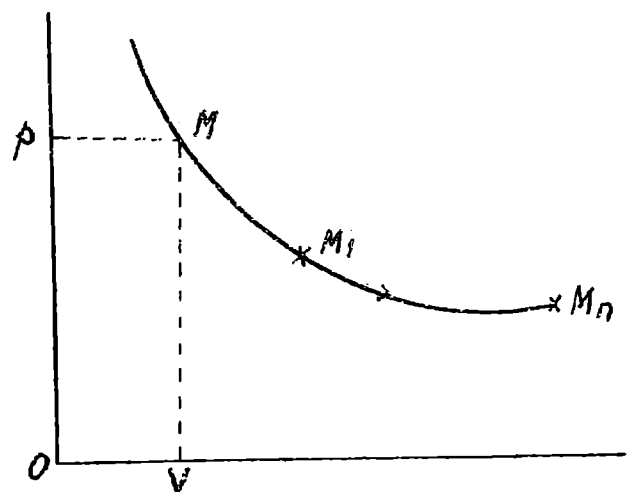


Fig. 19

Transformările în care cantitatea de căldură Q , pe care o conține sistemul, rămâne constantă (temperatura puțin varia) se numesc adiabatică. În ecuațiile derivate din ecuațiile de stare vom face $Q = \text{const.}$ și $dQ = 0$.

Când presiunea rămâne constantă transformarea este izobară ($p = \text{const.}$, $dp = 0$) și când volumul rămâne același în cursul transformării ea se numește izochoră ($v = \text{const.}$, $dv = 0$).

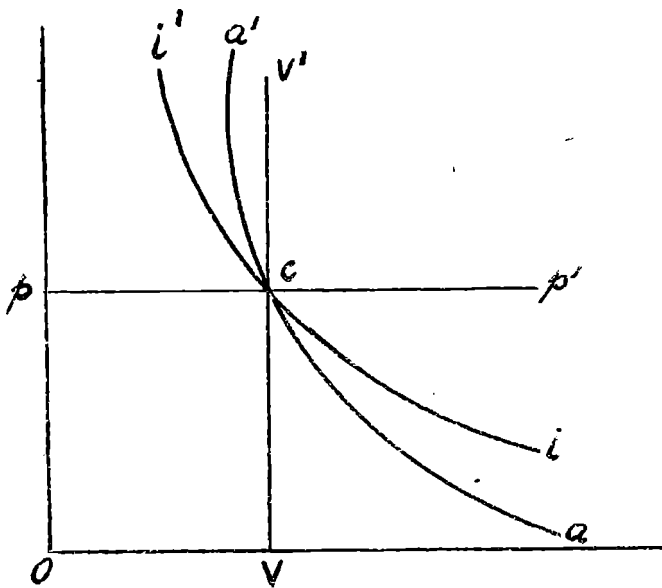


Fig 20

Intr-o reprezentare

Clapeyron cele patru feluri de transformări pentru cazul unui gaz ideal sînt reprezentate de curbele i'c i (izotermă), a'ca (adiabatică) p c p' (izobară) și v c v' (izochoră). Vezi fig. 20

22. Transformări reversibile

Cînd un sistem suferă o transformare, el trece de la o stare inițială 1, la

starea finală 2. Să numim această transformare : transformare directă.

Transformarea inversă care readuce corpul de la starea 2 la starea 1, făcîndu-l să treacă exact prin toate stările intermediare parcurse în transformarea directă, este adeseori posibilă. O asemenea transformare, care poate fi efectuată în ambele sensuri, cu trecerea sistemului întotdeauna exact prin aceleași stări intermediare, se numește transformare reversibilă.

Transformarea $1 \longrightarrow 2$ poate fi descompusă în o serie de transformări elementare infinit mici și pentru ca ea să fie reversibilă, trebuie ca toate transformările elementare intermediare să fie și ele reversibile.

Un sistem este în echilibru atunci cînd nici una dintre proprietățile lui fizice nu se schimbă. Să considerăm

cazul cel mai simplu, cînd transformarea sistemului e determinată de variația unei singure mărimi fizice A. Cînd această mărime crește cu dA, sistemul suferă o transformare infinit mică într-un anumit sens, iar dacă mărimea considerată scade cu dA sistemul suferă o transformare infinit mică în sens contrar. Astfel că, în jurul stării de echilibru, sistemul poate suferi transformări reversibile elementare. Pentru ca întreaga transformare $1 \rightarrow 2$ să fie reversibilă, trebuie să putem realiza de la starea 1 la starea 2 și înapoi o succesiune continuă de stări de echilibru.

Transformările reale nu sînt niciodată perfect reversibile, dar putem realiza transformări care să le apropie foarte mult de condițiunile ideale cerute de o transformare reversibilă. Pentru a realiza practic o asemenea transformare trebuie să provocăm transformări foarte mici în jurul unei stări de echilibru și într-un timp suficient de lung pentru ca o nouă stare de echilibru să aibe vreme a se realiza.

Orice fenomen din Fizică ori din Chimie, în care se manifestă o stare de echilibru este, în teorie, un fenomen reversibil. Ajunge, în adevăr, să modificăm foarte puțin pe unul din factorii echilibrului pentru ca transformarea să se petreacă într-un sens sau în celălalt.

De exemplu orice fenomen de echilibru din mecanică este teoretic un fenomen reversibil ; cînd vrem însă să studiem experimental acest fenomen reversibil ne lovim de împrejurarea că nu putem construi dispozitive (mașini) mecanice în care frecările să fie complet eliminate. Aceste frecări consumă o parte din energia dată mașinii, astfel că ea, funcționînd, nu poate restitui în întregime energia dată. Mașina nu poate fi perfect reversibilă.

Aceeași concluzie e aplicabilă la toate fenomenele fizice ; nu avem posibilitatea să producem fenomene care să fie riguros reversibile și acele din concluziunile termodinamice care au fost demonstrate pentru fenomene reversibile vor fi verificate numai în măsura în care fenomenul studiat de noi se apropie de cazul ideal al transformărilor reversibile.

Un exemplu de transformare reală care se apropie de condițiile ideale de reversibilitate este comprimarea izotermă, foarte încetă a unui gaz.

O cantitate de gaz e închisă în corpul de pompă P ai cărui pereți sînt buni conducători de căldură.

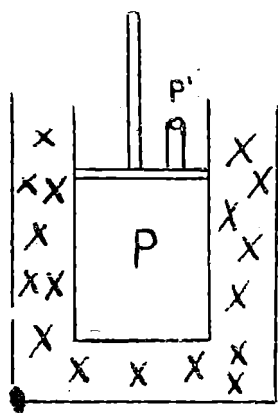


Fig. 21

Totul e ținut într-un amestec de apă și gheață la 0°C . Pistonul stă în echilibru, presiunea gazului fiind compensată de presiunea atmosferică H . Punînd o greutate p' , foarte mică, deasupra pistonului el se va coborî foarte puțin comprimînd gazul și încălzindu-l. Căldura ivită este cedată amestecului de apă cu gheață astfel că după puțin timp gazul se află din nou la 0° și în echilibru cu

presiunea ($H_s + p'$), s fiind suprafața pistonului. O altă greutate p'_1 adăugată produce din nou același fenomen. Puțin cîte puțin putem astfel comprima gazul așteptînd, la fiecare adaos de greutate asupra pistonului, ca gazul să se poată în echilibru termic cu mediul înconjurător. După ce am comprimat astfel gazul, putem ridica greutățile p' , una cîte una. De astă dată gazul se răcește sub 0° la fiecare destindere și așteptăm să primească de la amestecul de apă cu gheață căldura corespunzătoare care să-l readucă la 0° . Revenim astfel, gradat, la starea inițială după ce am făcut gazul să treacă în transformarea directă (compresiunea) și în cea inversă (destinderea) printr-o succesiune de stări de echilibru.

Alte exemple de transformări reversibile sînt: comprimarea adiabatică foarte lentă a unui gaz, vaporizarea în vas închis, disocierea în vas închis, topirea sub presiune constantă etc.

Transformări neverabile tipice sînt toate acele în care sistemul pierde căldură din cauza frecărilor sau din alte cauze.

Difuziunea gazelor, destinderea unui gaz în vid, dizoluția unei sări pentru a forma o soluție diluată, sînt de asemenea fenomene neverabile.

23. Lucrul forțelor de presiune în cazul transformării reversibile.

În experiența precedentă, o transformare elementară e produsă de greutatea p' , care acționează ca o forță aplicată pe toată suprafața S a pistonului. Introducând presiunea p (forța pe unitatea de suprafață) obținem $p' = pS$.

Greutatea p' a coborât pistonul cu dl și a efectuat asupra gazului lucrul elementar

$$d\zeta = p' dl = pS dl$$

dar $S dl = dv$ este variația elementară a volumului gazului, astfel că

$$d\zeta = p dv \quad (21)$$

Dacă efectuăm o transformare reversibilă finită de la starea 1 (v_1) la starea 2 (v_2) lucrul total este

$$\zeta = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (22)$$

Relațiile (21 și (22) sînt riguros valabile numai pentru fenomene reversibile. În adevăr, pentru fiecare transformare infinit mică am așteptat să se stabilească echilibrul între forța exterioară și presiunea internă a sistemului. Pentru a realiza o transformare reală $1 \rightarrow 2$ am trecut de la o stare de echilibru la alta, am efectuat adică o transformare reversibilă.

Lucrul total dat de relația (22) nu depinde numai de starea inițială și de cea finală, ci de tot drumul pe care se face transformarea. Numai în anumite cazuri particulare, ca de exemplu, cînd transformarea se face sub presiune constantă p_0 , prin variația temperaturii, relația (22) devine

$$\zeta = p_0 (v_2 - v_1)$$

astfel că ζ depinde numai de valorile extreme ale lui v .

Tot astfel dacă transformarea ar fi izotermă -reversibilă, drumul de la starea 1 la 2 e unul singur, determinat de forma izotermei și valoarea lui ζ depinde numai de starea inițială și de cea finală. Numai pentru astfel de cazuri particulare ζ are caracterul de potențial și $d\zeta$ este o diferențială totală exactă. (vezi partea de Mecanică a cursului).

Capitolul V.

Comportarea termică a gazelor

24. Gaze ideale.

Gazele ideale sînt tipul de fluid perfect omogen și perfect elastic ; diferitele stări ale unui gaz, pot fi definite totdeauna cu ajutorul unei ecuații de stare $f(p, v, t) = 0$. Ele constituie pentru acest motiv sisteme pentru care putem deduce legi termodinamice, care să se aplice cu toată rigoarea.

O parte din legile stabilite în studiul gazelor ideale, se extind apoi cu diferite grade de aproximație la gazele reale și la alte sisteme termodinamice. De aici rezultă marea importanță pe care o are studiul termic al gazelor.

25. Relațiuni generale

Ecuația de stare se poate scrie

$$v = \zeta(p, t) \quad \text{sau} \quad p = f(v, t)$$

de unde deducem

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial t} dt \quad (23) \quad \text{și} \quad dp = \frac{\partial p}{\partial v} dv + \frac{\partial p}{\partial t} dt \quad (24)$$

Din ecuațiile (23) și (24) putem scoate, prin identificare, diferite relațiuni între derivatele parțiale

$\frac{\partial v}{\partial p}$, $\frac{\partial v}{\partial t}$, $\frac{\partial p}{\partial v}$ și $\frac{\partial p}{\partial t}$. Relațiile găsite vor fi valabile pentru toate fluidelor omogene.

Să vedem acum care este semnificarea fizică a acestor derivate parțiale.

26. Coefficienți de dilatare și de compresune

Fie v_0 volumul unui gram de fluid (la 0° și p_0), închis într-un corp de pompă. Il putem supune la următoarele transformări

1) Menținem presiunea constantă (p) și ridicăm temperatura cu Δt , volumul va crește cu Δv . Raportul $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ raportat la unitatea de volum, tinde către o limită cînd Δt

tinde către zero. Această limită este coeficientul de dilatare (sub presiune constantă) a fluidului

$$\alpha = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{v_0} \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \quad (25)$$

Semnul coeficientului α depinde de semnul lui $\frac{\partial v}{\partial t}$ care e aproape totdeauna pozitiv. O excepție face apa cînd e încălzită de la 0° la 4° C; între aceste temperaturi $\frac{\partial v}{\partial t} < 0$ iar α este negativ.

2) Putem menține volumul constant și să ridicăm temperatura cu Δt , presiunea va crește cu Δp . Expresiunea

$$\beta = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{p_0} \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v \quad (26)$$

definește coeficientul de creștere a presiunii (sub volum constant). Coeficientul β este în general pozitiv. Pentru apă între 0 - 4° C, este negativ.

3) În fine putem menține temperatura constantă (transf. izotermă) și să mărim presiunea cu Δp ; volumul se micșorează cu Δv . Ținînd seama că Δp și Δv au semne contrarii și raportînd și aici variațiile de volum la volumul unui gram, vom scrie :

$$\chi = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left(- \frac{1}{v_0} \frac{\Delta v}{\Delta p} \right) = - \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_t \quad (27)$$

χ este coeficientul de compresiune (la temperatură constantă) el arată cu cît se micșorează volumul unui gram de gaz cînd mărim presiunea cu o unitate.

Coeficientul χ este totdeauna negativ.

Plecînd de la relațiile (23) și (24) putem găsi o relație între cei trei coeficienți α , β și χ :

$$\chi p_0 = \frac{\alpha}{\beta} \quad (28)$$

27. Ecuatia caracteristică a gazelor ideale.

Prin gaz ideal înțelegem un gaz, care s-ar supune riguros și la orice temperatură, legii lui Boyle - Mariotte

$$p v = \text{const.} \quad (29)$$

Pentru a determina valoarea constantei din ecuația (29) utilizăm relațiile cunoscute :

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t) \quad \text{și} \quad p_t = p_0 (1 + \beta t)$$

Fie gazul în starea inițială definită de $t = 0$, p_0 și v_0 . Il vom aduce la starea finală (t , p , v) supunindu-l la două transformări consecutive :

a) Menținând presiunea constantă, ridicăm temperatura de la $t = 0$ la t , gazul își mărește volumul de la v_0 la $v_1 = v_0 (1 + \alpha t)$.

b) Facem acum o transformare izotermă la temperatura t , modificând presiunea de la p_0 la p pînă cînd volumul ajunge la valoarea finală v ; relația lui Boyle - Mariotte aplicată la începutul și la finele transformării ne dă

$$p_0 v_1 = p v$$

Înlocuind pe v_1 cu valoarea lui din (30) obținem

$$p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \quad (31)$$

Dacă am fi efectuat prima transformare sub volum constant am fi ajuns la relația

$$p v = p_0 v_0 (1 + \beta t) \quad (32)$$

Rezultă că $\alpha = \beta$, pentru gazele ideale; la cele reale $\alpha \neq \beta$ fără ca diferența lor să fie prea mare.

Înlocuind în relația (31) temperaturile vulgare cu cele absolute $t = T - \frac{1}{\alpha}$ obținem

$$p v = p_0 v_0 \alpha T \quad \text{sau însemnînd} \quad r = p_0 v_0 \alpha$$

$$\boxed{p v = r T} \quad (33)$$

În această relație fundamentală, v reprezintă volumul unui gram de gaz, iar r este constanta gazului considerat.

Pentru aer de exemplu

$$r = \frac{1,013 \cdot 10^6}{0,001293 \cdot 273,2} = 2,87 \cdot 10^6 \text{ ergi/grad}$$

Dacă în relația (33) atribuim temperaturii dimensiunea 1 (Cap.1, § 1) se vede că r are dimensiunile unui lucru mecanic (pv) astfel că r se va exprima în ergi, joule, sau în calorii (ergi/grad, Joule/grad).

Pentru două gaze diferite, constantele lor r și r' sînt în raport invers cu densitățile :

$$\frac{r}{r'} = \frac{\rho'}{\rho} \quad (34')$$

28. Constanta absolută a gazelor.

În relația lui Boyle - Mariotte (33) înmulțim ambii membri cu masa moleculară M a gazului

$$p v M = r M T \quad \text{însemnînd } v M = V \text{ volumul molecular și } r M = R$$

$$R = p_0 V_0 \alpha :$$

$$p V = R T \quad (35)$$

unde $V_0 = 22415 \text{ cm}^3$ este volumul unei molecule gram din orice gaz ideal la $t = 0^\circ$ și presiunea normală. Acest volum conține, după legea lui Avogadro, un număr

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ de molecule.}$$

Constanta absolută a gazului ideal

$$R = p_0 v_0 \alpha = 8,312 \cdot 10^7 \text{ ergi/grad} = 8,312 \text{ Joule/grad}$$

sau

$$R = 1,986 \text{ cal.} \quad \text{În fine R se poate exprima și în}$$

litri - atmosferă

$$R = \frac{p V_0}{T_0} = \frac{1,22 \cdot 415}{273,2} = 0,0821 \text{ litri atmosferă}$$

Deoarece R are aceeași valoare pentru toate gazele (considerate în stare ideală) se numește constanta absolută a gazelor.

Din punct de vedere istoric relația $p v = \text{const.}$ a fost considerată pentru prima dată de Boyle (1662) și apoi de Mariotte (1676).

Relațiile $v = v_0 (1 + \alpha t)$ $p = p_0 (1 + \beta t)$ de Gay Lussac.

Relația $p v = \text{const.} \times T$ de Clapeyron în 1834, iar

Relația $p v = R T$ de Mendeleev în 1874, de aceea această din urmă relație este denumită și relația lui Mendeleev - Clapeyron.

29. Gaze reale.

Legea lui Boyle - Mariotte, cât și celelalte concluzii deduse înșpecedent, se aplică riguros la gaze ideale.

La început, după enunțarea legii lui Boyle (1662) și Mariotte (1676), s-a crezut că toate gazele i se supun exact, din cauză că observațiile experimentale erau încă prea imperfecte pentru a scoate în evidență abaterile de la această lege.

Experiențe precise au fost făcute abia de către Regnault (1847), și mai ales de Amagat (1879).

Intr-o primă serie de experiențe, Amagat a lucrat pînă la presiuni de 430 atm., utilizînd o coloană de mercur așezată pe peretele unui puț de mină de cărbuni, de peste 300 m. adîncime. În altă serie de experiențe, cu un dispozitiv diferit, a lucrat pînă la o presiune de 3000 atmosfere.

Concluzia acestor experiențe este că la temperatura obișnuită, toate gazele, exceptînd hidrogenul, se compresează la început mai mult decît cere legea lui Boyle - Mariotte și apoi, începînd de la o anumită presiune ele se compresează mai puțin.

Acest rezultat iese bine în evidență dacă facem o reprezentare grafică luînd produsul $p v$ pe ordonate și presiunea p pe abscise (fig.22)

Dacă legea lui Boyle - Mariotte ar fi valabilă, la orice presiune și temperatură o izotermă $p v = r T_0 = \text{const.}$ ar

fi reprezentată de o dreaptă AB, paralelă cu axa absciselor. În realitate, rezultatele experimentale dau o curbă A M B, pre-

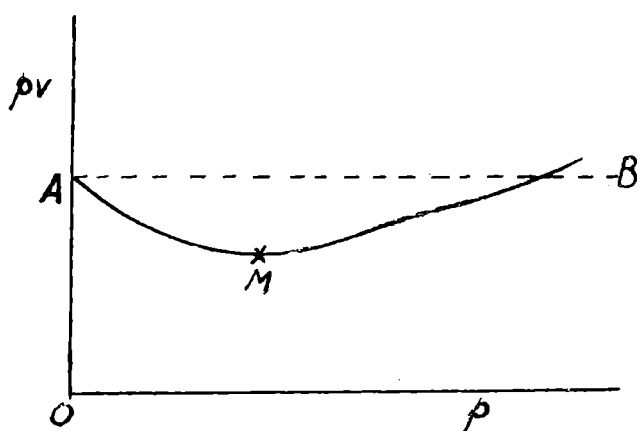


Fig. 22

sentind un minimum a lui pv în M. Se poate demonstra că pe porțiunea A M, $\alpha > \beta$ iar pe porțiunea M B, $\alpha < \beta$ și numai în punctul M, $\alpha = \beta$.

Minimul curbei A M B este cu atât mai pronunțat cu cât temperatura la care lucrăm este mai aproape de temperatura critică a gazului. De exemplu pentru hidrogen a cărui

temperatură critică este $-239^{\circ},9$ nu se observă minimul la temperatura ordinară, însă la -200°C acest minim iese foarte bine în evidență.

30. Mărimile critice.

Când determinăm experimental izotermele unui gaz la temperaturi din ce în ce mai joase, se găsește că la o anumită temperatură, gazul se lichefiază când mărim presiunea. Această temperatură, deasupra căreia lichefierea nu mai e posibilă, se numește temperatura critică a gazului. Izoterma corespunzătoare este izoterma critică. Andrews (1869) a făcut astfel de experiențe asupra anhidridei carbonice (CO_2). Determinând izotermele acestui gaz, a observat că el nu se poate lichefia decât dacă temperatura e mai mică decât 31°C . La această temperatură gazul se lichefiază când presiunea atinge 73 atm., aceasta este presiunea critică a gazului CO_2 .

Rezultatele obținute pot fi redată grafic, într-o reprezentare Clapeyron, ca în fig. 23

Înaintînd, pe izoterma critică, în sensul DCE, anhidrida carbonică se lichefiază în C, când presiunea atinge 73 atmosfere. C este punctul critic al rețelei de izoterme.

Pe o izotermă superioară izotermei critice, (de ex. pe izoterma de 40°C) gazul nu se mai lichefiază, orice presiune am exercita asupra lui.

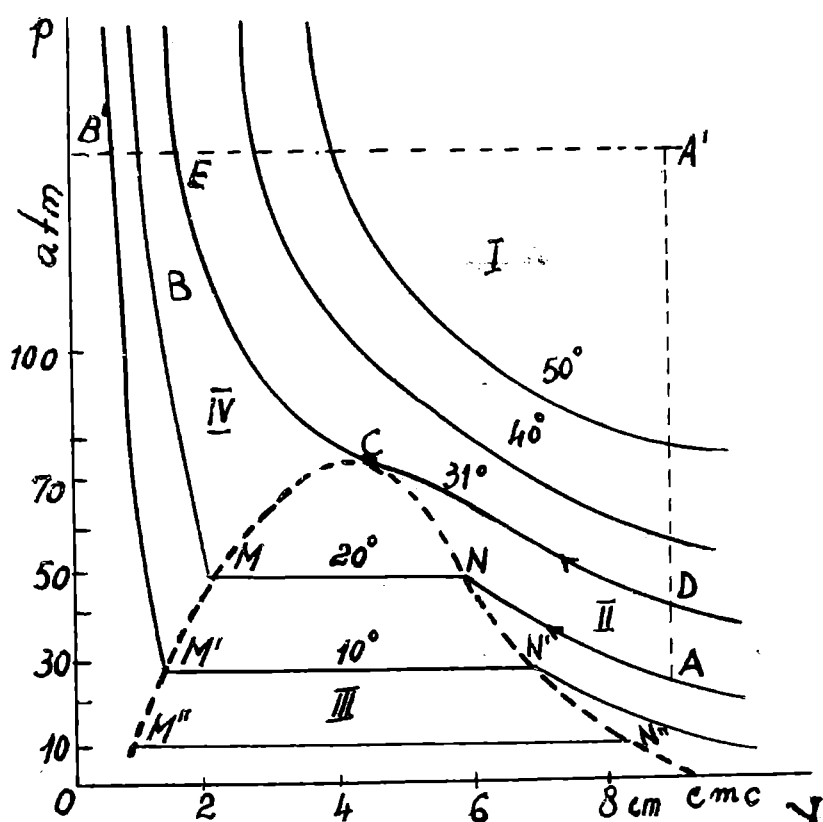


Fig. 23

Pe o izotermă ANMB, inferioară izotermei critice, gazul se lichefiază începând din N și la o presiune inferioară presiunii critice. Din N pînă în M, volumul gazului scade fără să fie nevoie a mai mări presiunea, pînă cînd tot gazul a trecut, în M, în starea lichidă. De acum înainte, pe porțiunea MB trebuie să exercităm presiuni foarte mari pentru a micșora cu puțin volu-

mul lichidului. In rezumat din A pînă în N avem vapori, din N în M amestec neomogen de lichid și vapori, iar din M în B numai lichid. Repetînd aceeași transformare și pe alte izoterme inferioare izotermei critice, obținem o serie de puncte N', N'' care limitează starea de vapori față de amestecul neomogen vapor-lichid, și o serie de puncte M', M'' ... care limitează acest amestec neomogen față de starea lichidă. Punctele M, M', M'' ... N, N', N'' ... definesc curba de saturație care limitează domeniul amestecului neomogen.

Putem conveni să numim vapori, un gaz care se află la o temperatură inferioară temperaturii lui critice. In această stare obținem lichid prin compresiune. La temperatura obișnuită (18°C) vor fi deci în stare de vapori toate gazele care au $t_c > 18^{\circ}\text{C}$ și în stare de gaz acele care au $t_c < 18^{\circ}\text{C}$.

Cu această convenție, putem spune că izoterma critică și curba de saturație împart planul p-v în patru regiuni sau domenii de stare.

I. In regiunea situată deasupra izotermei critice avem numai gaz.

II. In regiunea cuprinsă între izoterma critică, ramura $CNN'N''$ a curbei de saturație și axa absciselor, substanța este în stare de vapori.

III. Regiunea mărginită de curba de saturație și axa absciselor cuprinde amestecul neomogen de lichid și vapori și infine:

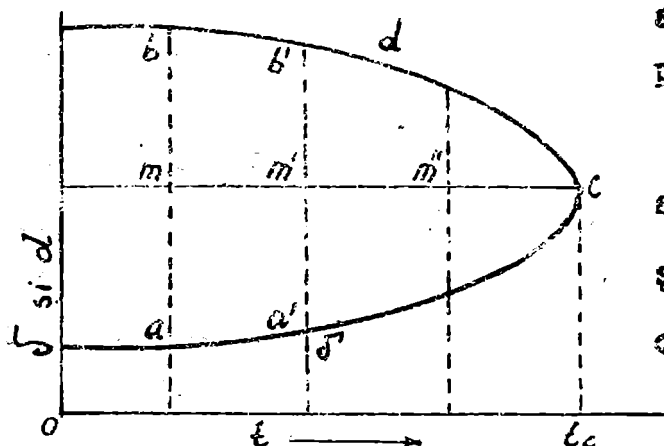
IV. Regiunea situată între izoterma critică, ramura $M''M'MC$ a curbei de saturație și axa presiunilor, unde substanța se află în stare lichidă.

Curba de saturație limitează o discontinuitate în starea gazului supus la compresiune. Inaintând pe izoterma $AMNB$, când ajungem în N starea omogenă de vapori se schimbă parțial în stare lichidă. Putem însă trece și fără discontinuitate din starea de vapori, sau de gaz, în starea lichidă. Pentru aceasta vom face o transformare, care să nu mai fie izotermă și a cărei curbă reprezentativă să oculească domeniul eterogen, adică să nu taie curba de saturație, cum ar fi de pildă transformarea $A A'B'$ pe fig. 23

31. Metode practice pentru determinarea temperaturii critice

Metoda optică, consistă în a observa, într-un tub închis, dispariția meniscului care desparte starea lichidă de cea de vapori. La temperatura critică meniscul dispăre și observăm în tub un fluid opalescent (opalescența critică)

In metoda diametrului rectiliniu se măsoară la diferite temperaturi, din ce în ce mai apropiate de temperatura critică, densitatea absolută a vaporilor (ρ_v) și a lichidului (ρ_l). Obținem astfel două ramuri de curbă care se racordează constituind o curbă parabolică, a cărei vîrf corespunde temperaturii critice (fig. 24). Mișlocul coardelor ab , $a'b'$ adică punctele m , m' , m'' se află pe aceeași dreaptă care taie curba densităților în punctul C . Raportînd punctul C pe



axa temperaturilor obținem temperatura critică t_c .

În tabelul care urmează se dau temperatura critică t_c și presiunea critică p_c pentru câteva substanțe.

Fig. 24

gazul	t_c în grade C	p_c în atm.	gazul	t_c în grade C	p_c în atm.
He	- 257,9	2,34	CO ₂	+ 31	73
H ₂	- 239,9	13,2	SO ₂	+ 157,5	80
N ₂	- 147,1	35	etilen	+ 9,5	52
O ₂	- 118,8	51	apa	+ 374	217,5

Mendeleev a dedus încă din anul 1834 că pentru toate fluidele trebuie să existe temperaturi la care ele să rămână gazease la ori și ce presiune. Mendeleev numea această temperatură "temperatură absolută de fierbere". Mai târziu Andrews (1870) a dat numele de temperatură critică. Fizicianul rus P.F. Avenarius și elevii săi au determinat temperaturile critice pentru un mare număr de lichide. Cercetări teoretice în legătură cu starea critică a făcut și A.G. Stoletov

32. Ecuația caracteristică a gazelor reale.

Cum am văzut, relația lui Boyle-Mariotte, nu reprezintă riguros comportarea termo-elastică a gazelor reale. De aceea s-a căutat o transformare a relației $pV = nRT$.

Van der Waals (1873) a remarcat că în relația B.M. e nevoie să introducem două corecțiuni :

1) Volumul care trebuie considerat, în calcul este de fapt volumul \underline{v} , minus o cantitate proporțională cu volumul propriu al moleculelor cuprinse în acest volum. Bazat pe considerațiuni trase din teoria cinetică a gazelor, Van der Waals găsește că trebuie să scădem din \underline{v} o cantitate \underline{b} (covolum) egală cu de 4 ori volumul propriu al moleculelor.

2) A doua corecțiune rezultă din observația că presiunea din interiorul gazului, nu este numai aceea care se manifestă pe pereții vasului și pe care am măsurat-o și am însemnat-o cu \underline{p} . Trebuie să adăugăm un termen $\tilde{\pi}$ reprezentând atracția dintre molecule. Termenul $\tilde{\pi}$ este, după Van der Waals, proporțional cu pătratul densității gazului :

$$\tilde{\pi} = a \rho^2 = \frac{a}{v^2}$$

unde \underline{a} este un coeficient depinzând de gaz

Cu aceste corecțiuni relația lui B.M. devine :

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = r T \quad (36)$$

Ecuatia lui Van der Waals, (36) conține trei constante caracteristice gazului și anume a, b, r . Si aici \underline{v} reprezintă volumul unui gram de gaz. Constantele \underline{a} și \underline{b} au, în general, valori foarte mici.

Putem obține o ecuație Van der Waals raportată la volumul molecular V . Pentru aceasta scriem

$$\left(p + \frac{a'}{V^2} \right) (V - b') = R T \quad (37)$$

unde $a' = a M^2$ și $b' = b M$, $V = v M$, iar $R = r M$ ($M =$ masa moleculară).

Influența constantelor a și b este cu atât mai mare, cu cât gazul este mai comprimat, ceea ce rezultă din însăși deducerea acestor constante.

În afară de formula lui Van der Waals, s-au propus foarte multe alte formule pentru a reprezenta starea gaze-

lor reale; cele mai cunoscute sînt ale lui Clausius, Dieterici, Amagat, K. Onnes și altele.

Cercetătorii sovietici N. Bogoliubov, M. Vucalovici, I. Novicov, I. Frenkel ș.a., au lucrat la completarea ecuației lui Vander Waals lărgind domeniul ei de aplicare.

33. Formula lui Van der Waals și experiența.

Pentru numeroase gaze s-au calculat izotermele cu ajutorul ecuației lui Van der Waals, comparînd curbele obținute astfel prin calcul cu cele determinate experimental. Minimul lui p_v iese totdeauna net în evidență, dar curbele nu se suprapun în toată lungimea lor.

Afară de abaterile referitoare la cursul fenomenelor pe o izotermă, se constată că alte abateri apar atunci cînd calculăm diferitele izoterme ale unui gaz. Pentru a corecta aceste abateri, coeficientul a din ecuația lui Van der Waals trebuie considerat ca variabil cu temperatura.

În rezumat, ecuația lui Van der Waals ne dă numai o reprezentare apropiată a fenomenelor, mai bună decît relația lui Boyle - Mariotte, și foarte folositoare în studiul gazelor reale. Între altele ecuația lui Van der Waals ne permite să determinăm prin calcul, forma curbelor experimentale, valoarea apropiată a constantelor critice și legea stărilor corespondente.

1) Observăm mai întîi că dacă rezolvăm ecuația lui Van der Waals în raport cu v , obținem o ecuație de gradul al 3-lea

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right) v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (38)$$

Acastă ecuație are 3 rădăcini, care pot fi toate reale sau 1 reală și 2 imaginare. Studiul amănunțit arată că cele 3 rădăcini pot fi toate reale pentru valori ale lui T mai mici decît T_c și anume pe izotermele $T_1 < T_c$ (fig 25) cele 3 rădăcini sînt reale dacă $p < p_c$; iar pentru $T_2 > T_c$ obținem pentru orice valoare a lui p , o rădăcină reală și două imaginare.

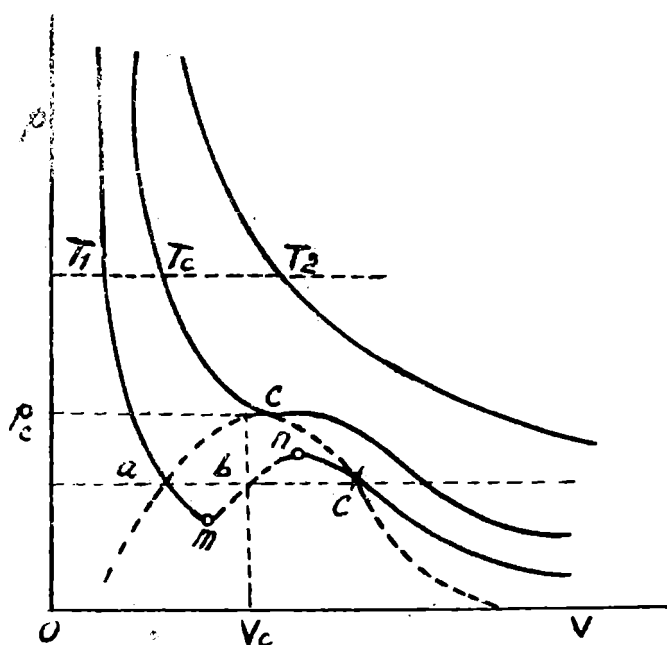


Fig. 25

Izotermele Van der Waals trebuie să aibe formă din fig. 25. Pentru valori $p > p_c$ o dreaptă $p = \text{const.}$ taie toate izotermele într-un singur punct. În cazul $p < p_c$ o dreaptă $p = \text{const.}$ taie izotermele $T_2 > T_c$ într-un singur punct, iar izotermele $T_1 < T_c$ în 3 puncte a, b, c.

În punctul critic C cele 3 rădăcini reale se confundă.

Experimental se pot obține din izoterma teoretică a m b n c numai porțiunile a m și c n. Porțiunea a m corespunde unei întârzieri în vaporizarea lichidului când micșorăm presiunea, iar porțiunea c n corespunde vaporilor suprasaturați, adică unei întârzieri în condensarea vaporilor saturați atunci când mărim presiunea. Porțiunea m b n corespunde la stări cu totul instabile și care nu se pot realiza experimental.

2) În punctul C izoterma critică prezintă un punct de inflexiune cu tangenta paralelă cu axa $o v$. Această proprietate se aplică scriind

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad \text{și} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$$

Ecuația lui Van der Waals rezolvită în raport cu p și referitoare la izoterma critică, se scrie :

$$p = \frac{rT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} \quad (39)$$

De unde :

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{rT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a v_c}{v_c^4} = 0 \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2(v_c - b)r \cdot T_c}{(v_c - b)^4} - \frac{3v_c^3 \cdot 2a}{6 v_c^5} = 0$$

$$\frac{rT_c}{(v_c - b)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \quad (40)$$

$$\frac{rT_c}{(v_c - b)^3} = \frac{3a}{v_c^4} \quad (41)$$

Aceste două relații din urmă ne dau $v_c = 3b$ (42)

Înlocuind această valoare a lui v_c în (40) :

$$T_c = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b \cdot r} \quad (43)$$

Iar valorile obținute pentru v_c și T_c , înlocuite în relația (39) ne dau :

$$p_c = \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2} \quad (44)$$

Relațiile (42, 43 și 44), sînt importante căci ne permit calculul mărimilor critice în funcție de constantele a , b , r din ecuația Van der Waals.

Între altele relațiile stabilite permit calcularea tuturor izotermelor unui gaz, dacă am experimentat asupra izotermei critice. Obținem astfel pe a , b , r în funcție de p_c , v_c , T_c , măsurate experimental.

Odată valorile a , b , r , calculate, a se ajunge să le introducem în ecuația Van der Waals cu ajutorul căreia, dînd diferite valori lui T vom putea calcula toate izotermele gazului.

Invers, dacă temperatura critică e prea joasă pentru a putea fi atinsă cu mijloacele experimentale obișnuite, atunci determinăm o serie de izoterme la o temperatură mai înaltă decît temperatura critică. Aceste izoterme permit calcularea constantelor a , b și cu ajutorul relațiilor (42), (43) și (44) putem calcula mărimile critice.

Toate aceste determinări se fac cu gradul de aproximație pe care-l permite ecuația Van der Waals.

34. Legea stărilor corespondente

În ecuația lui Van der Waals (35) putem înlocui constantele a , b , r cu valorile lor în funcție de mărimile critice și anume :

$$b = \frac{v_c}{3} \quad a = 3 p_c v_c^2 \quad \text{și} \quad r = \frac{8}{3} \frac{p_c v_c}{T_c}$$

găsim astfel :

$$\left(\frac{p}{p_c} + 3 \frac{v_c^2}{v^2} \right) \left(3 \frac{v}{v_c} - 1 \right) = 8 \frac{T}{T_c}$$

însemnând $\frac{p}{p_c} = \pi$ $\frac{v}{v_c} = \ell$ și $\frac{T}{T_c} = \theta$

Ecuația lui Van der Waals devine :

$$\left(\pi + \frac{3}{\ell^2} \right) (3\ell - 1) = 8\theta \quad (45)$$

expresiile π , ℓ și θ se numesc presiunea redusă, volumul redus și temperatura redusă, iar ecuația (45), ecuația redusă a lui Van der Waals. Se vede că ecuația redusă nu mai conține constantele a , b și r , ea este aceeași pentru toate gazele.

Două gaze care se află la aceeași presiune redusă

$\pi = \frac{p}{p_c}$ și la aceeași temperatură redusă $\theta = \frac{T}{T_c}$, se zice că

sînt în stări corespondente.

Două gaze care se află în stări corespondente au toate proprietățile lor reduse identice, deoarece ecuația de stare (ecuația redusă) este aceeași pentru ambele gaze.

Această concluzie constituie legea stărilor corespondente.

Ea ne permite să deducem proprietățile unui gaz în regiuni inaccesibile experienței, cunoscînd numai mărimile lui critice și bazîndu-se pe proprietățile altui gaz cu care experiențele sînt mai ușoare.

Fie de exemplu gazele metanul și anhidrida carbonică. Mărimile lor critice sînt : pentru metan $t_c = - 82,5^{\circ}\text{C}$ și $p_c = 45,7$ atm, iar pentru CO_2 , $t_c = 31^{\circ}$ și $p_c = 73$ atm. Considerăm CO_2 la 0°C și 1 atm. și căutăm care este starea corespunzătoare a metanului.

Pentru temperaturi, după ce am transformat în temperaturi absolute, obținem :

$$\frac{273,2}{304} = \frac{T}{190,7} \quad \text{de unde } T \text{ (metan)} = 173^{\circ}\text{K} = -100^{\circ}\text{C.}$$

iar pentru presiuni :

$$\frac{1}{73} = \frac{p}{45,7} \quad \text{de unde } p \text{ (metan)} = 0,65 \text{ atm.}$$

Astfel că izoterma de 0°C a anhidridei carbonice se suprapune peste izoterma de -100°C a metanului într-o reprezentare

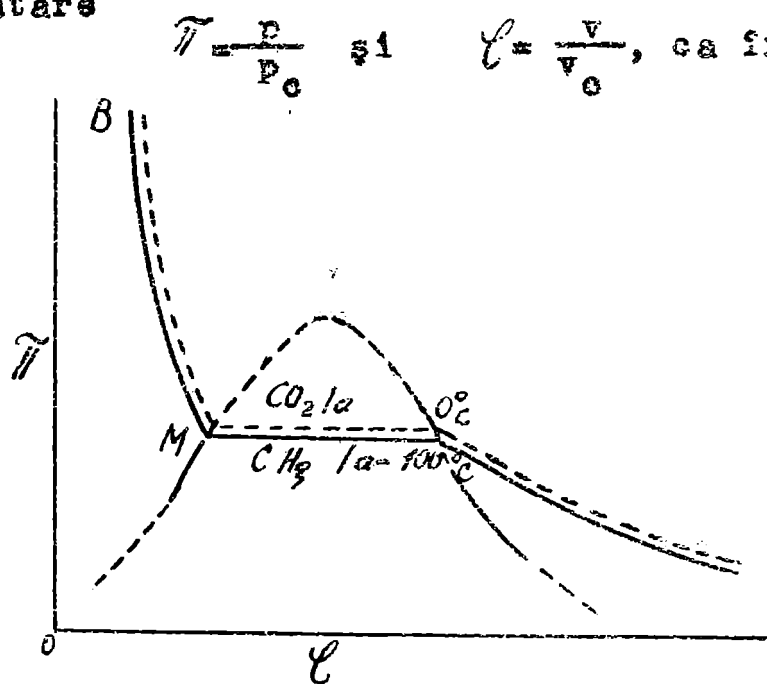


Fig. 26

Ecuatia lui Van der Waals, cit și legea stărilor corespunzătoare se aplică atât la starea gazoasă cit și la starea lichidă (porțiunea M, B a izotermelor). Din această observație decurg unele consecințe importante pentru studiul lichidelor.

Capitolul VI

Teoria cinetică a gazelor. (noțiuni sumare)

55. În teoria cinetică a materiei se explică temperatura și energia calorică prin mișcarea particulelor elementare din care e alcătuit corpul.

Primul care a aplicat această teorie la gaze (în 1738) a fost de D. Bernoulli. Marele savant Lomonosov trebuie considerat printre parcurșorii teoriei cinetice. Între anii 1744 - 1748, el a publicat lucrări în care atribuia fenomenele calorifice mișcării moleculelor. Teoria cinetică a gazelor s-a dezvoltat paralel cu termodinamica, mai ales prin lucrările lui Clausius și Maxwell, iar în timpuri mai noi, prin lucrările lui Boltzmann și alții.

Teoria cinetică are ca bază constituția moleculară a materiei. Proprietățile unui gaz sînt explicate prin mișcările moleculelor (atomilor) gazului. Fiecare moleculă se mișcă la întîmplare cu o viteză foarte mare și în mișcarea ei se ciocnește de celelalte molecule și de pereții vasului în care e închis gazul.

Ciocnirea moleculelor de pereții vasului produce presiunea pe pereți, iar temperatura gazului este proporțională cu energia cinetică medie $\frac{mv^2}{2}$ a moleculelor.

Cantitatea de căldură se definește prin energia totală a moleculelor în mișcare.

Teoria cinetică materializează astfel noțiunile de temperatură și de cantitatea de căldură (energie calorică), noțiuni cu care termodinamica lucrează fără a le diseca.

Din cele spuse se vede că nu putem imagina energie calorică fără mișcare a moleculelor materiei. Această concluzie este generală în sensul că nu putem concepe energie independentă de materie și nici materie fără energie.

Mișcările moleculelor unui gaz sînt dezordonate. La gaze, în adevăr, moleculele nu se mișcă în jurul unei poziții

de echilibru ca în cazul solidelor. Ceeziunea la gaze este extrem de mică, astfel că fiecare moleculă se mișcă la întâmplare cu o viteză și o direcțiune variabilă, după fiecare ciocnire cu celelalte molecule sau cu pereții vasului. Așa că atunci când vorbim de viteza moleculelor și de energia lor cinetică ne raportăm de fapt la o medie a vitezelor și la o medie a energiei cinetice corespunzând unei temperaturi date. Pentru a calcula aceste medii ne servim de calculul probabilităților, adică de legile statistice din matematică.

Teoria cinetică se numește pentru acest motiv și termodinamică statistică. Avantajele teoriei cinetice sînt numeroase; mai întîi principiul echivalenței apare ca ceva cu totul natural. Din moment ce căldura se interpretează în această teorie ca energie medie de mișcare a moleculelor înseamnă că ea nu mai e considerată ca o energie distinctă de energia mecanică. În esență căldura și energia mecanică sînt după teoria cinetică același lucru și atunci echivalența lor e de la sine înțeleasă.

În felul schițat mai sus, teoria cinetică conduce la o serie de concluzii însemnate. Astfel se demonstrează ecuația gazelor ideale. ($pV = RT$) și se stabilește aceea a gazelor reale, se regăsește legea lui Avogadro și se găsește apoi o legătură între căldurile specifice și constanta R a gazelor. Mai adăugăm că teoria cinetică poate fi extinsă, cu anumite restricțiuni, asupra soluțiilor și asupra lichidelor. Ajungem astfel la o serie de relațiuni privitoare la căldurile de vaporizare, la crioscopie, la presiunea osmotică, la tensiunea superficială etc. Legile găsite astfel cu ajutorul teoriei cinetice sînt identice cu acelea date de termodinamică.

Presiunea într-un gaz ideal.

Moleculele unui gaz, într-o incintă închisă și la o anumită temperatură, se mișcă dezordonat cu direcții și viteze (v) variabile în fiecare moment. Ele se ciocnesc una de alta și se ciocnesc de pereții incintei. Se admite că aceste ciocniri sînt perfect elastice și că volumul real al moleculelor, poate fi neglijat într-o primă aproximație. Energia cinetică a

unei molecule este $\frac{mv^2}{2}$ iar energia totală a moleculelor dintr-un centimetru cub este $\sum \frac{mv^2}{2}$ suma fiind extinsă la toate cele n_1 molecule cuprinse într-un centimetru cub. Să numim u viteza medie a moleculelor ; putem scrie relația : $n_1 u^2 = \sum v^2$

Admițind că masa moleculelor este aceeași (m) rezultă pentru energia cinetică :

$$(1) \quad \sum \frac{mv^2}{2} = \frac{n_1 m u^2}{2}$$

$\frac{n_1 m u^2}{2}$ este energia cinetică medie a moleculelor dintr-un cmc, iar $\frac{m u^2}{2}$ este energia cinetică medie a unei molecule. Observăm că rel. (1) se poate scrie :

$$\frac{m}{2} (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_{n_1}^2) = \frac{m}{2} n_1 u^2 \quad \text{sau}$$

$$\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_{n_1}^2}{n_1} = u^2$$

pentru acest motiv $u = \sqrt{u^2}$ se numește și viteza pătratică medie. Considerăm mai departe același centimetru cub de gaz. Descompunem viteza medie, după trei axe perpendiculare. (OX, OY, OZ) și admitem că într-un moment dat după fiecare din aceste direcții se mișcă o treime din numărul total de molecule.

Vitezele lor medii ($u_x, u_y, u_z,$) după aceste trei direcții sînt egale, adică $u_x = u_y = u_z = u$, dar jumătate din moleculele care urmează o direcție se mișcă în sensul pozitiv (\rightarrow) iar cealaltă jumătate în sensul negativ, (\leftarrow) al fiecărui ax de coordonate (fig. 27)

Să considerăm moleculele care se mișcă după direcția OX. Am spus că unitatea de volum are n_1 molecule, iar $\frac{n_1}{3}$ molecule se mișcă după direcția OX și $\frac{1}{2} \left(\frac{n_1}{3} \right)$ după sensul

pozitiv al acestei direcții. Aceste molecule se lovesc de perețele normal direcției OX, viteza lor este un moment anula-

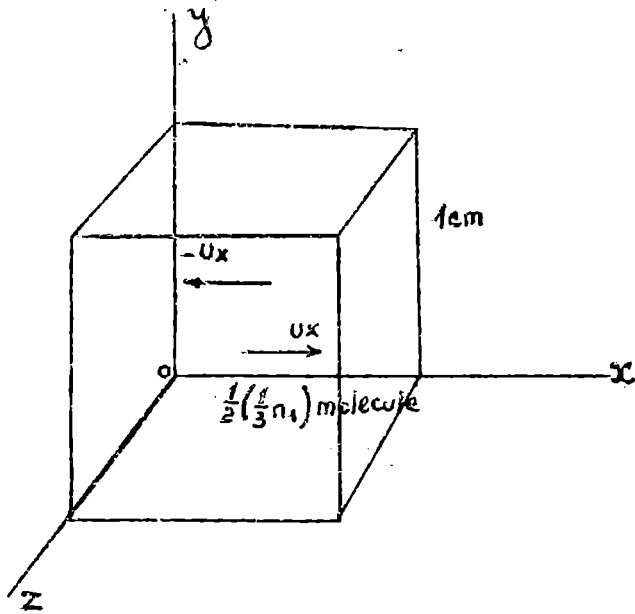


Fig. 27

tă, apoi ele sînt reflectate în sens invers cu aceeași viteză medie u .

Variația cantității de mișcare este :

$$[mu - (-mu)] = 2 mu$$

Vom obține presiunea pe perete scriind relația cunoscută din mecanică după care variația cantității de mișcare $m \Delta v$ este egală cu impulsul forței $f \Delta t$ (t , timpul) adică :

$$(2) \quad f \Delta t = m \Delta v$$

În cazul discutat aici $m \Delta v = 2 mu$ iar, dacă luăm $\Delta t =$ secundă atunci numărul de molecule care lovesc peretele (într-o secundă) este $\frac{1}{2} \left(\frac{n_1}{3} u \right)$ și variația cantității de mișcare (pentru toate aceste $\frac{1}{2} \left(\frac{n_1}{3} \right)$ molecule) este : $\frac{1}{2} \left(\frac{n_1}{3} u \right)$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{n_1}{3} u \right) 2 m u = \frac{1}{3} n_1 m u^2$$

Pe de altă parte forța f , raportată la un cm^2 (pe rețele normal direcției OX), este presiunea (p) gazului pe acel perete așa încît relația (2) se scrie :

$$(3) \quad p = \frac{1}{3} n_1 m u^2$$

Introducem acum volumul unei molecule gram și numărul de molecule N din acest volum (numărul lui Avogadro) Avem evident :

$$n_1 = \frac{N}{V}$$

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m u^2 \quad \text{sau} \quad p V = \frac{1}{3} N m u^2 \quad (4)$$

Dacă comparăm această relație (4) cu relația dată de experiențe (rel. Clapeyron - Mendeleev) $pV = RT$ obținem :

$$RT = \frac{1}{3} N \mu^2$$

$$\mu^2 = 3 \frac{R}{N} T \quad \text{sau}$$

$$(5) \quad \frac{\mu^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T \quad \frac{R}{N} = K \text{ este constanta lui Boltzmann :}$$

$$(6) \quad \boxed{\frac{\mu^2}{2} = \frac{3}{2} K T}$$

Această relație este importantă căci ne explică temperatura absolută ca fiind proporțională cu energia cinetică medie a moleculelor ; relație pe care am utilizat-o anticipat în Cap.I. § 1.

Constanta lui Boltzmann are valoarea :

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8,31 \cdot 10^7}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ ergi/grad} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ jouli/grad}$$

Legea lui Avogadro

Fie volume egale V din două gaze diferite la aceeași presiune și temperatură ; putem scrie relația (6) :

$$N \frac{m u^2}{2} = \frac{3}{2} p V \quad \text{pentru primul gaz și :}$$

$$N' \frac{m' u'^2}{2} = \frac{3}{2} p V$$

pentru cel de al doilea unde N și N' este numărul de molecule conținute în volumul V al fiecăruia dintre cele două gaze.

Energia cinetică medie a moleculelor $\frac{m u^2}{2}$ este aceeași (ea depinzând numai de temperatură). Urmează $N = N'$ adică : volume egale din orice gaz în aceleași condiții de presiune și temperatură conțin același număr de molecule.

Valoarea lui N pentru volumul molar (22.414 cmc.) la $t = 0^\circ C$ și $p = 1 \text{ atm.}$ se numește constanta lui Avogadro.

Ea se poate determina prin diferite metode. S-a găsit în medie :

$$N = 6,02 \cdot 10^{23}$$

Dacă raportăm numărul de molecule la 1 cmc. în aceleași condiții normale găsim $n_0 = 26,83 \cdot 10^{18}$ (numărul lui Loschmidt) se ia adesea :

$$n_0 = 27 \cdot 10^{18}$$

Viteza și liberul parcurs al moleculelor.

Cunoscând masa moleculară M a unui gaz putem calcula cu ajutorul relației (6) viteza medie (u) de deplasare la temperatura T a moleculelor sale. Într-adevăr, relația (5) ne dă pentru că $mN = M$ (masa moleculară a gazului).

$$(7) \quad u = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$$

relație care ne arată că pentru un anumit gaz (M constant) viteza medie a moleculelor crește proporțional cu \sqrt{T} , iar pentru gaze diferite u este invers proporțional cu \sqrt{M} . Pentru două gaze diferite cu masele moleculare M și M' putem scrie: la aceeași temperatură că :

$$(8) \quad \frac{u^2}{u'^2} = \frac{M'}{M}$$

Luând pentru R valoarea cunoscută $8,31 \cdot 10^7$ ergi și pentru masa moleculară a hidrogenului $M_H = 2,016$ iar temperatura 0°C . relația (7) ne dă viteza medie a moleculelor de hidrogen :

$$u = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 273,2}{2,016}} = 1,840 \cdot 10^5 \text{ cm/S} = \underline{1840 \text{ m/S}}$$

În același fel găsim pentru alte gaze la 0°C . valorile lui u înscrise în tabelul ce urmează.

Gas	M	v	λ	σ
H ₂	2,016	1840 m/s	11,2 · 10 ⁻⁶ cm.	2,3 · 10 ⁻⁸ cm
O ₂	32,00	460	6,5	2,9
N ₂	28,02	493	6,0	3,1
A	39,88	431		2,9
He	3,99	1300	18,0	1,9
CO ₂	44,00	393	4,0	3,3

Dacă vitezele moleculelor sînt foarte mari în schimb drumul lor liber între două ciocniri (liberul parcurs mediu) este extrem de mic, el este 11,2 · 10⁻⁶ cm. pentru hidrogen la 0°C și presiunea normală. Pentru celelalte gaze, el este dat în a treia coloană a tabelului precedent în care acest liber parcurs, este notat cu litera λ . Liberul parcurs mediu scade invers proporțional cu presiunea.

Numărul ciocnirilor pe secundă

Durata (t) în care o moleculă parcurge liberul parcurs mediu λ este :

$$t = \frac{\lambda}{v}$$

Luînd de exemplu valorile corespunzătoare moleculelor de azot : $v = 500$ m/s și $\lambda = 6 \cdot 10^{-6}$ cm. găsim :

$$t = \frac{6 \cdot 10^{-6}}{500 \cdot 10^2} = \frac{6}{5} \cdot 10^{-10} \text{ sec.}$$

Iar numărul (ν) al ciocnirilor pe secundă (cu celelalte molecule) este :

$$\nu = \frac{5}{6} \cdot 10^{10} = 8 \cdot 10^9 \text{ ciocniri pe secundă.}$$

Măsură directă a vitezei moleculelor, se poate face prin următoarea experiență (Storn).

Doi cilindri de cupru C și C' coaxiali și solidari, între care se menține un vid înaintat, se pot roti cu viteză mare. După axul cilindrilor (fig.28) este întins un filament de argint (Ag) care poate fi încălzit electric pînă la incandescență.

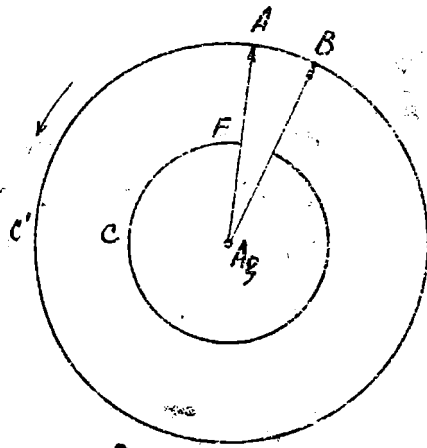


Fig. 28

Razele atomice de Ag emise de filament traversează o fantă F tăiată după o generatoare a cilindrului interior și se depun pe cilindrul C după generatoarea A. Când cilindrul se rotește repede, cilindrul exterior parcurge drumul B A în timp ce atomii parcurg distanța F A dintre cilindri ; urma atomilor de Ag se proiectează în B.

Măsurînd pe A B și cunoscînd F A și viteza de rotație (v) a cilindrilor putem calcula viteza medie a atomilor (u) la temperatura filamentului după relația

$$\frac{u}{v} = \frac{AB}{FA}$$

Se pot realiza diferite modificări ale experienței descrise, Rezultatele obținute sînt în acord cu teoria.

Căldurile specifice ale gazelor ideale

După relația (C) ^{energie} cinetică medie a unei molecule-gram de gaz este :

$$N \frac{m u^2}{2} = \frac{3}{2} RT$$

Pentru o ridicare de temperatură ΔT , fără creștere de volum, energia gazului crește cu $\frac{3}{2} R \Delta T$; această energie trebuie să fie egală cu creșterea cantității de căldură (energia calorică) corespunzătoare, adică cu $M c_v \Delta T$ unde $M c_v = C_v$ este căldura specifică moleculară sub volum constant. Egalînd aceste energii :

$$(9) \quad C_v \Delta T = \frac{3}{2} R \Delta T \quad \text{sau} \quad C_v = \frac{3}{2} R$$

valoare pe care am utilizat-o anticipat în § 13.

Cu valoarea cunoscută $R = 1,986$ cal. obținem $C_v = 2,98 = 3$ cd. Pentru a obține pe C_p (căldura specifică moleculară sub presiune constantă) ținem seama de relația lui R. Mayer (pe care o vom demonstra în Cap. VII. § 2)

$$R = C_p - C_v$$

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$$

relație de asemenea anticipată la căldurile specifice ale gazelor. Pentru a obține căldurile specifice ale gazelor pentru moleculele diatomice se utilizează legea echipartiției energiei (Maxwell) după care fiecărui grad de libertate (de mișcare) îi corespunde o aceeași fracțiune a energiei cinetice medii. Fie-cărui grad de libertate îi revine energia cinetică $\frac{1}{2} K T$ astfel cum se vede din rel. (5), care se aplică la mișcarea de translație a moleculelor. O moleculă monoatomică, la care nu luăm în considerare decât mișcarea de translație are cum am arătat în § 13., 3 grade de libertate. Relația $C_v = \frac{3}{2} R$ ne arată că la numărător în membru al doilea intervine tocmai numărul gradelor de libertate (n) a moleculei monoatomice. Putem deci scrie :

$$C_v = \frac{n}{2} R = \frac{3}{2} R \text{ pentru gazele monoatomice,}$$

$$C_v = \frac{3+2}{2} R = \frac{5}{2} R \text{ pentru cele biatomice și}$$

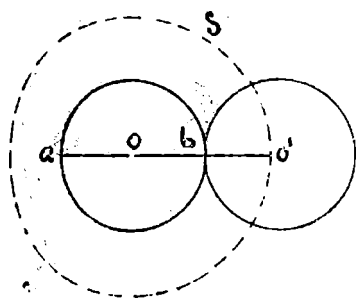
$$C_v = \frac{6}{2} R \text{ pentru cele poliatomice pentru moti-}$$

vele arătate în § 13 susmenționate.

Gaze reale.

Toate relațiile deduse pînă acum în teoria cinetică se aplică la gaze ideale. Am neglijat volumul propriu al moleculelor cît și acțiunea dintre ele. În realitate fiecare moleculă este înconjurată de o sferă de protecție a cărei rază e determinată de forțele electrice de respingere dintre molecule :

La distanțe foarte mici aceste forțe se opun forțelor de atracție. Astfel moleculele unui gaz se apropie numai pînă cînd centrele lor se află la distanța razei sferei de protecție. În felul acesta se determină un diametru eficace σ al moleculei egal cu raza sferei de protecție. (fig. 29), $\sigma = ab$



diametrul eficace al moleculei, S, sfera de protecție a moleculei cu centrul în O.

Diametrul eficace nu reprezintă diametrul real al moleculei. Molecula e un edificiu complex alcătuit din nucleii și electroni orbitali și nu are un volum perfect sferic. Ciocnirea a două molecule nu e identică cu ciocni-

fig. 29

rea a două sfere elastice. Pentru moleculele de H_2 diametrul eficace este $\sigma = 2,3 \cdot 10^{-8}$ cm = 2,3 Å.

Studiile spectroscopice ne dau pentru diametrul orbitei celei mai mici a electronului atomului de H valoarea 1,06 Å; pentru distanța d a nucleilor celor doi atomi ai moleculei de H_2 , $d = 0,75$ Å; pentru molecula N_2 , $d = 1,1$ Å iar pentru O_2 , $d = 1,2$ Å.

În ultima coloană a tabelului se dă diametrul eficace σ pentru moleculele diferitelor gaze. Se vede că pentru hidrogen de exemplu drumul liber mijlociu este cam de 500 de ori mai mare decît diametrul eficace.

Ținînd seama de diametrul eficace al moleculelor cît și de forțele de atracție dintre ele, Van der Waals, a găsit, astfel cum am arătat în § 32 că în formula gazelor ideale $p = RT$, presiunea trebuie corectată cu un termen pozitiv proporțional cu pătratul densității gazului iar volumul trebuie corectat cu un termen negativ (b, covolumul) proporțional cu volumul real al moleculelor; astfel a ajuns la ecuația de stare a gazelor reale discutate de noi în § 33.

P A R T E A a II-a

T E R M O D I N A M I C A

Primul principiu

Capitolul VII

1. Obiectul Termodinamicii

Termodinamica se ocupă cu studiul relațiilor dintre energia calorică și celelalte feluri de energie.

La început scopul termodinamicii se mărginea la studiul transformării reciproce a lucrului mecanic în energie calorică. Se cercetau condițiile exacte în care se poate transforma lucrul mecanic în căldură, cit și condițiile cele mai economice pentru transformarea inversă. Acest scop, și așa destul de important, a fost apoi mult lărgit după ce s-a dovedit că energia mecanică se poate transforma în oricare din celelalte feluri de energie. Termodinamica devine astfel studiul transformării reciproce al oricărui fel de energie în energie calorică.

Termodinamica aduce o unificare în explicarea fizică a fenomenelor. Arătându-ne relațiile dintre energia calorică și celelalte feluri de energie, ea stabilește o legătură între fenomene care formau mai înainte capitole distincte din o știință sau chiar din științe diferite.

Puține sînt exemplele de transformări de energie în care să nu apară, uneori numai ca fenomen secundar și energia calorică ; așa încît termodinamica intervine aproape în toate transformările de energie.

Privită sub acest aspect, termodinamica este un ansamblu unitar de cunoștințe aplicabil oricărei științe care se află într-un stadiu de dezvoltare destul de înaintat pentru a permite deducerea de relații cantitative. Fenomene din Fizică, Astrofizică și Geofizică, din Chimie, din Fiziologia

animală și vegetală ș.a., pot primi o interpretare termodinamică.

Valoarea practică a termodinamicii rezultă din faptul că mașinile cu vapori, motoarele cu explozie și în general orice mașină care transformă energia calorică în altfel de energie, funcționează după reguli trase din studiul termodinamicii. Inceputul termodinamicii trebuie căutat, de altfel, în primele studii făcute pentru a explica funcționarea mașinilor cu vapori (Carnot).

Termodinamica se bazează pe două principii :

I. Principiul echivalenței sau al conservării energiei.

II. Principiul lui Carnot, sau principiul de evoluție.

Justificarea experimentală a celor două principii și deducerea apoi, pe cale teoretică, a tuturor urmărilor ce decurg din ele constituie Termodinamica clasică.

Termodinamica (clasică) formează un ansamblu bine încheiat - de cunoștințe și legile ei se aplică, cum am arătat, la un număr extrem de mare de fenomene.

Ca orice teorie de principii însă, ea nu explică "mecanismul intim", al fenomenelor. Așa de exemplu termodinamica găsește raportul de transformare al lucrului mecanic în energie calorică dar nu ne explică ce este energia calorică. Pentru acest motiv concluziile termodinamicii clasice nu rezolvă decât o parte din întrebările ce ne punem în legătură cu schimburile de energie ; ea nu satisface deplin dorința noastră de cunoaștere și de aceea s-au dezvoltat alte ramuri din fizică, urmărind să ne dea răspunsul la aceste întrebări, pătrunzând mai adânc în mecanismul elementar al fenomenelor, așa este de exemplu teoria cinetică a materiei, rezumată, în ceea ce privește gazele, în capitolul precedent.

Legile găsite cu ajutorul teoriei cinetice sînt identice cu acelea date de termodinamică. Avem astfel două discipline care merg paralel și ne conduc la rezultate identice. Termodinamica (clasică) utilizează calcule mai simple, care pornesc toate de la cele două principii fundamentale. Teo -

ria cinetică conține calcule mai complicate, dar în schimb pleacă de la imagini concrete (moleculare) și permite să ne facem o idee clară despre mecanismul intim al fenomenelor. Ambele discipline: termodinamica și teoria cinetică corespund astfel unor necesități care justifică dezvoltarea lor paralelă.

Scurtă privire istorică

Termodinamica este o știință relativ nouă, bazată pe experiențe; ea nu a putut lua naștere în trecut atît timp cît erau prețuite numai concluziile deduse prin pură speculație intelectuală. În evul mediu și pînă în secolul XVIII-lea, domneau idei așa de greșite asupra căldurii și asupra fenomenelor de ardere încît terenul nu era pregătit pentru nașterea termodinamicii. Lomonosov a fost primul savant care a făcut experiențe (1756) dovedind netemeinicia ideilor în curs, ce domneau asupra fenomenelor de ardere (teoria flogisticului). Mai tîrziu (1772) au apărut experiențele amănunțite ale lui Lavoisier.

Astfel s-a arătat că arderea este un fenomen de oxidare și s-a stabilit principiul conservării materiei.

Prin lucrările lui Lomonosov și Lavoisier s-au deschis perspective largi, la orizontul cărora se iveau zorii științei moderne. Pe terenul științific astfel pregătit apare în 1824, studiul lui Sadi Carnot "Reflexiuni asupra puterii motrice a focului", lucrare care înseamnă începutul termodinamicii.

În această lucrare se pun bazele celui de al doilea principiu al termodinamicii. Puțin timp după aceea cercetările teoretice ale lui Robert Mayer, (1842) și experiențele lui Joule (1843 - 1848) justifică enunțarea primului principiu (al echivalenței).

După Carnot, Mayer și Joule alți cercetători au dus mai departe ideile lor și au dat termodinamicii clasice aspectul pe care-l are astăzi.

Cu timpul termodinamica a depășit cadrele fizicii; astfel, extinzînd-o la reacțiile și echilibrele chimice s-au pus bazele termochimiei. În industrie, aplicațiile termodinamice au luat o mare dezvoltare ca un tribut binecuvîntat tehni-

cii ale cărei probleme au dat imboldul primelor preocupări de termodinamică. Astăzi, în legătură cu construirea socialismului în țara noastră, construirea legată de o industrializare tot mai înaintată, care va folosi nenumărate mașini termice, instalații de prelucrare termochimică ș.a. studiul termodinamicii devine tot mai folosit de cadrele din industrie și din instituțiile științifice.

Primul principiu

2. Primul principiu al termodinamicii afirmă echivalența între o energie carecască și o cantitate de căldură; de aceea este denumit adesea și Principiul echivalenței.

În particular, dacă avem în vedere numai energia mecanică, (γ), primul principiu se enunță scriind :

$$\gamma = J Q \quad (1)$$

unde J este un coeficient de proporționalitate, echivalentul mecanic al caloriei, a cărui valoare numerică depinde numai de unitățile alese pentru exprimarea lui γ și Q .

Importanța primului principiu a fost arătată, pentru prima oară, de Robert Mayer (1842).

Ca orice principiu științific, primul principiu al termodinamicii nu se demonstrează. Un principiu se enunță a priori apoi căutăm să vedem întrucât consecințele lui sînt în concordanță cu faptele științifice cunoscute. Principiul este valabil atît timp cît nu găsim nici o experiență care să-l contrazică.

Pentru a enunța primul principiu, ne ajutăm de interpretarea experiențelor deja cunoscute, sau imaginăm experiențe noi, proprii să justifice mai bine principiul enunțat. În acest sens putem spune că primul principiu este de natură experimentală.

3. Experiențele lui Joule

Dintre numeroasele experiențe făcute de Joule pentru a măsura echivalentul mecanic al caloriei, vom descrie numai pe aceea referitoare la încălzirea apei, prin agitare, într-un calorimetru.

Intr-un vas calorimetric V , (fig. 30 plin cu apă, printr-un ax A , pe care sînt fixate cîteva palete p . Prin rotirea axului A aceste palete provoacă agitarea apei din calorimetru, încălzind-o.

Rotirea axului se face cu ajutorul a două greutateți egale P și P' suspendate de două fire, trecute peste scripetele

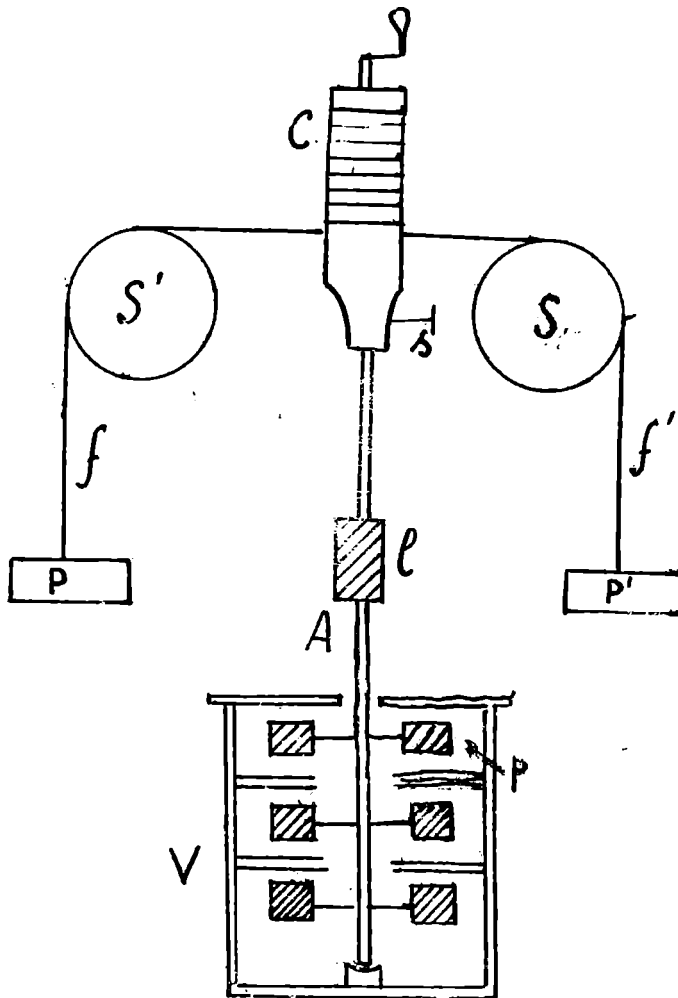


Fig. 30

S , și înfășurate apoi în același sens pe manșonul C . Un cui s permite ca manșonul C să fie solidar cu axul, sau să se rotească singur. Dînd drumul greutateților P, P' de la o înălțime h , lucrul mecanic corespunzător este $2 Ph$, iar energia cinetică $\frac{P}{g} v^2$. Energia cinetică, cît și o energie f corespunzătoare diferitelor frecări, nu iau parte la încălzirea apei. Lucrul corespunzător încălzirii apei din calorimetru este deci :

$$\zeta = 2 P h - \left(\frac{P}{g} v^2 + f \right) \quad (2)$$

Valoarea energiei netransformată în căldură e găsită de Joule făcînd o măsură fără agitarea apei din calorimetru. Pentru aceasta se scoate cuiul s , obligînd paletele să rămîină nemîșcate, și se înfășoară firele f și f' în sens contrar, astfel că greutatea P coboară cînd cealaltă P' se ridică. Pentru a produce această mișcare trebuie să adăugăm greutateții P (egală cu P') o mică greutate adițională p .

Greutatea p se potriveste astfel ca greutatea P să

ajungă jos cu aceeași viteză v cu care ajungea când ambele greutateți se mișcau în același sens. De astă dată lucrul corespunzător este $(P + p - P) h = p h$, iar energia cinetică a sistemului este $\frac{(2P + p)}{g} \frac{v^2}{2}$; frecările exterioare f sînt aceleași ca în prima experiență, în calorimetru nu se cheltuiește lucru, deci

$$p h - \left(\frac{2P + p}{2g} \cdot v^2 + f \right) = 0.$$

neglijînd, în paranteză, termenul foarte mic $\frac{v^2}{2g}$ obținem

$$p h = \frac{P}{g} v^2 + f \text{ și introducînd în (2)}$$

$$\gamma = (2P - p) h \quad (3)$$

Dacă experiența s-a repetat de n ori, valoarea lucrului mecanic transformat în căldură în calorimetru este

$$\gamma = n (2P - p) h \quad (4)$$

Pe de altă parte se măsoară cantitatea de căldură Q apărută în calorimetru: $Q = (m + A) (t' - t_0)$.

Relația 1 ne permite astfel determinarea lui J .

Luînd ca unități pentru lucru Kilogrammetrul, iar pentru Q caloria mare, Joule a găsit că raportul $\frac{\gamma}{Q} = J$ este constant și egal cu 425,9 kgm.

În alte experiențe, Joule a înlocuit apa cu mercur și a găsit pentru J valori cuprinse între 425 și 426,9 Kgm. Înlocuind paletetele cu două discuri care se frecau între ele rotindu-se în sens contrar, a găsit 425,6 - 425,9 Kgm. Valoarea corectă admisă astăzi pentru J este 426,9 Kgm. de unde deducem că experiențele lui Joule, făcute acum 100 de ani, erau foarte precise. Putem exprima pe J în joule sau în ergi:

$$J = 427. 9,81 = 4,186 \cdot 10^3 \text{ joule pentru o cal. mare.}$$

sau 4,186 joule pentru o calorie gram.

$$J = 4,186 \cdot 10^7 \text{ ergi pentru o gram caloric.}$$

Experiențele lui Joule au fost reluate și perfecționate

nate de alți fizicieni : Rowland (1880). Miculescu (1892) ș.a. conducând la rezultate din ce în ce mai precise.

Pentru a putea aplica experiențelor descrise rel. (1), considerăm că după încetarea agitației apei și încălzirea ei, calorimetrul a revenit la starea inițială, cedând mediului exterior, cantitatea Q de căldură (vezi mai departe § 6).

4. Metoda electrică

Conduce la rezultatele cele mai precise. La calorimetrie (Cap. III, § 18) am arătat cum se poate măsura, prin metoda electrică, căldura specifică a unui lichid cunoscând valoarea lui J .

Invers, putem aplica relația (17) de la calorimetrie, pentru determinarea lui J , dacă știm valoarea căldurii specifice :

$$J = \frac{\sum_0^{\theta} V \cdot i \cdot \Delta \theta}{m \cdot c \cdot (t - t_0)} \quad (5)$$

Pentru a obține pe J în joule, trebuie să exprimăm pe V în volți și pe i în amperi. Într-adevăr, în unități electromagnetice C G S :

1 volt = 10^8 u.e.m. C G S iar 1 amp. = 10^{-1} u.e.m. CGS astfel că lucrul electric, efectuat în timpul θ secunde, este

$$\begin{aligned} V i \theta &= V \cdot 10^8 \cdot 10^{-1} \cdot \theta = V i \cdot 10^7 \cdot \theta \text{ ergi} \\ &= V i \cdot \theta \text{ joule} \end{aligned}$$

Experiențe prin metoda electrică au fost făcute de Joule, Griffiths, Jäger și Steinwehr ș.a. conducând la valoarea $J = 4,186$ joule pentru o calorie mică.

5. Alte metode pentru măsurarea lui J se bazează pe încălzirea unei bucăți de plumb prin lovire (Hirn), pe curenții Foucault (Violle și D'Arsonval) etc.

În general orice formulă din termodinamică, care conține o cantitate de căldură și alte energii măsurabile experimental permite determinarea lui J . Totul este să alegem o

experiență care comportă o eroare cât mai mică asupra lui J .

După Robert Mayer putem calcula echivalentul mecanic al caloriei în mod teoretic după metoda următoare :

Un gram de aer la $t = 0^{\circ}\text{C}$ și presiunea normală p_0 este închis într-un corp de pompă. Incălzind gazul sub volum constant, cu 1°C , el cere cantitatea de căldură c_v . Dacă facem încălzirea sub presiunea constantă p_0 , lăsînd gazul să-și mărească volumul, cantitatea de căldură necesară este c_p și gazul efectuează lucrul $d\bar{L} = p_0 dv$. Cantitatea de căldură corespunzătoare acestui lucru este $dQ = c_p - c_v$ de unde rezultă

$$J = \frac{d\bar{L}}{dQ} = \frac{p_0 dv}{c_p - c_v}$$

Din relația lui B.M. obținem $p_0 \cdot dv = r dt$ și fiindcă $dt = 1$ (1°), $p_0 \cdot dv = r$; înlocuind în formula precedentă găsim

$$J = \frac{r}{c_p - c_v} = \frac{p_0 \cdot v_0 \alpha}{c_p - c_v}$$

Înlocuind valorile cunoscute : $r = 2,87 \cdot 10^6$ ergi

$c_p = 0,240$; $c_v = 0,171$ obținem

$$J = \frac{287}{69} \cdot 10^7 = 4,16 \cdot 10^7 \text{ ergi}$$

În general J se obține, prin metodele celelalte, cu o precizie mai mare decît diferența căldurilor specifice $c_p - c_v$, astfel că de fapt relația lui R. Mayer ne poate servi azi pentru determinarea diferenței căldurilor specifice ale unui gaz.

Relația lui R. Mayer se poate aplica la o moleculă gram de gaz scriind

$$J = \frac{R}{C_p - C_v}$$

unde C_p , C_v sînt căldurile specifice moleculare.

Dacă exprimăm pe R în calorii, $R = 1,98$ calorii, găsim pentru orice gaz

$$C_p - C_v = 1,98 \text{ cal.}$$

Adică diferența căldurilor specifice moleculare este aceeași pentru toate gazele cu abaterile pe care le arată gazele reale de la starea ideală.

6. Convenție de semne pentru ζ și Q .

Să raportăm principiul echivalenței la un anumit sistem termodinamic care, după o serie de transformări, revine la starea inițială după ce a schimbat cu mediul exterior numai energie mecanică și calorică. ζ și Q vor primi semnul plus sau minus după cum ele au fost primit (+) ori cedate (-) de sistem. De exemplu dacă forțele exterioare au efectuat un lucru ζ asupra sistemului, acest lucru e pozitiv. Lucrul s-a transformat în energie calorică Q ; pentru ca sistemul să revie la starea inițială, el trebuie să cedeze această căldură mediului exterior, deci Q va primi semnul minus și primul principiu se va scrie

$$\zeta - J Q = 0$$

Dacă sistemul ar fi primit căldură și ar fi efectuat lucru mecanic exterior :

$$-\zeta + J Q = 0$$

Aceste două relații se pot îngloba în una singură

$$\zeta + Q = 0 \quad (5)$$

unde convenim să dăm lui ζ și Q semnele arătate. Coeficientul J dispare din formulă dacă exprimăm pe ζ și pe Q în același fel de unități, de exemplu în ergi sau joule.

În tabelele de constante mai noi cantitățile de căldură Q sînt exprimate în joule, ceea ce se obține înmulțind valoarea lui Q în calorii mici cu 4,186.

7. Energia internă a unui sistem termodinamic

Cînd am scris primul principiu sub forma $\zeta + Q = 0$, am presupus că sistemul revine la starea inițială. În cazul general însă sistemul care se transformă trece de la o stare inițială 1 la o stare finală diferită 2. O parte din energia dată sistemului servește pentru schimbarea stării inițiale. E

nevoie de energie în interiorul sistemului, de exemplu pentru schimbarea poziției și vitezei relative a părților diverse din care el e alcătuit sau pentru a produce orice alte transformări care deosebesc starea 1 de starea 2. În cazul gazelor de exemplu, o ridicare de temperatură corespunde la o viteză mai mare a moleculelor gazului, ceea ce implică o variație a energiei interioare.

Această fracțiune de energie, cheltuită în interior o însemnăm cu U și o numim energie internă. Intotdeauna sistemul conține o energie internă și înainte de a-i da noi cantitatea Q de căldură. Aducerea acestei cantități de căldură produce numai o variație a energiei interne. Dacă aceasta a fost U_1 înainte și U_2 după aducerea cantității de căldură ($U_2 > U_1$) înseamnă că energia internă a crescut cu $U_2 - U_1$.

Principiul echivalenței se va scrie :

$$U_2 - U_1 = Q + \mathcal{Z} \quad (7)$$

care este forma generală de exprimare a primului principiu. Sub această formă primul principiu se aplică la orice transformare indiferent dacă sistemul a revenit sau nu la starea inițială. Pentru acest ultim caz $U_2 = U_1$ și regăsim expresiunea (6).

Pentru o transformare elementară vom scrie

$$dU = dQ + d\mathcal{Z} \quad (8)$$

Dacă $d\mathcal{Z}$ este un lucru efectuat de sistem contra forțelor exterioare (\mathcal{Z}_e) el va primi, după convenția făcută mai sus semnul negativ și vom scrie

$$dU = dQ - d\mathcal{Z}_e$$

Dacă sistemul este un gaz care se dilată, prin aportul de căldură el efectuează lucrul elementar $d\mathcal{Z}_c = pdv$ și primul principiu se scrie

$$dU = dQ - pdv \quad (9)$$

Aceasta este forma cea mai generală sub care se scrie primul principiu pentru un sistem gazos care se dilată

cu efectuarea de lucru exterior (sistem termic - elastic).

Observăm că în ecuațiile precedente (7), (8), (9), energia internă nu intră decât ca diferență $U_2 - U_1$ a valorilor pe care ea le capătă la începutul și la finalul transformării. Nu e necesar să cunoaștem valoarea absolută a lui U pentru sistemul care se transformă, ci numai variația lui în cursul transformării.

După cele spuse în Mecanică, energia internă este o mărime cu caracterul de potențial, deoarece variația ei depinde numai de starea inițială și de cea finală a transformării.

3. Reprezentare grafică

În reprezentarea grafică a lui Clapeyron, punctul figurativ M al unei transformări descrie curba MM' (fig. 31), în punctul M lucrul corespunzător unei transformări reversibile

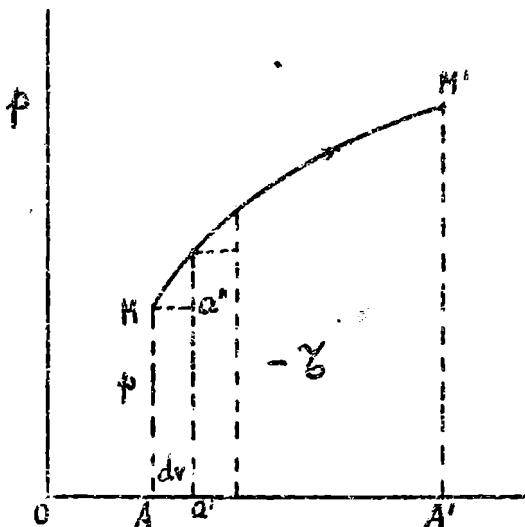


Fig. 31

elementare este $p dv$, care e suprafața dreptunghiului elementar $MAa'a''M$. Lucrul total de la M la M' este :

$$\gamma = \int_M^{M'} p dv = \text{aria } MAa'a''M$$

Astfel încît lucrul mecanic este reprezentat prin suprafața cuprinsă între axa absciselor, linia care reprezintă mersul transformării (MM') și ordonatele punctelor

extreme ale transformării. După convenția făcută, lucrul e negativ cînd transformarea se face în sensul MM' (mărire de volum) și pozitiv cînd se face în sensul $M'M$.

Cînd transformarea la care e supus sistemul este astfel încît el revine la starea inițială la sfîrșitul transformării, punctul figurativ M descrie o curbă închisă (un ciclu) fig. 32. În cazul acesta lucrul mecanic este egal cu suprafața închisă de ciclu, cu semnul corespunzător convenției făcute. Într-adevăr, pentru transformarea MM_1M' lucrul este

egal cu aria $MAA'M'M_1A$, cu semnul negativ, iar pentru transformarea $M'M_1M$ cu aria $MAA'N_1M$, cu semnul pozitiv:

$$\gamma = \text{aria } MAA'M'M_1MA - \text{aria } MAA'N_1MA = \text{aria ciclului.}$$

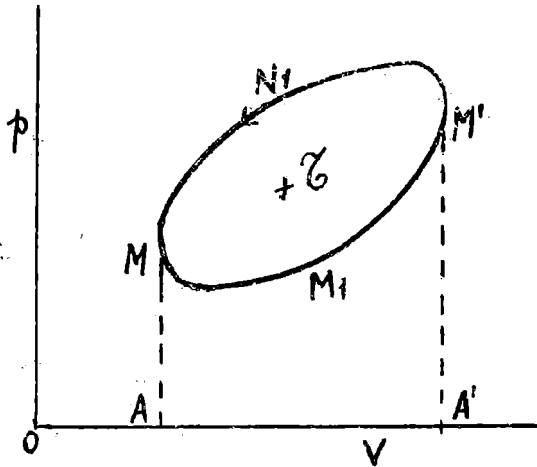


Fig. 32

Cînd ciclul este parcurs în sensul trigonometric, lucrul este pozitiv și este negativ cînd ciclul e parcurs în sensul acelor unui ceasornic.

Rezumînd cele spuse rezultă că lucrul mecanic γ depinde de drumul care reprezintă transformarea, adică de forma curbei MN ca și cantitatea de căldură Q rezultată din transformarea lucrului.

Numai energia internă U este independentă de drumul pe care se face transformarea, ea depinzînd numai de starea inițială și de cea finală.

Expresiunea dU este o diferențială totală exactă, pe cînd $d\gamma$ și dQ nu sînt, în general, diferențiale totale exacte.

9. Pentru un corp se pot defini o infinitate de călduri specifice.

Această prepoziție rezultă ca o aplicare imediată a celor demonstrate în § precedent. Într-o reprezentare Clapeyron fig. 33 considerăm două izoterme la temperaturile

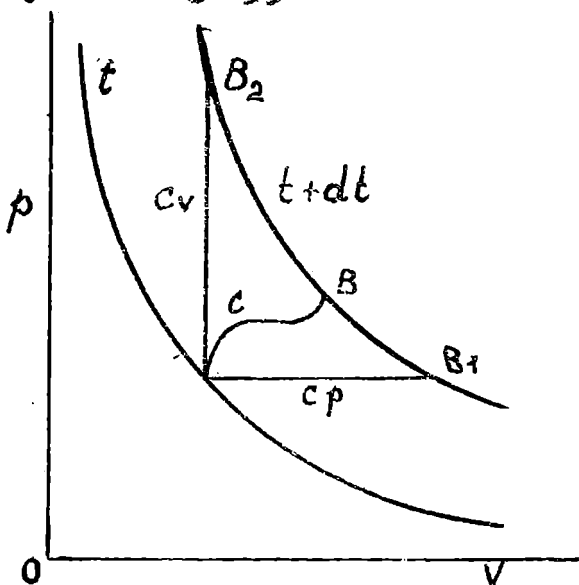


Fig. 33

t și $t + dt$. Facem o transformare care să aducă 1 g de substanță de la temperatura t la $t + dt$. În cursul transformării corpul a absorbit cantitatea de căldură dQ . Căldura specifică este $c = \frac{dQ}{dt}$ însă va-

loarea lui dQ depinde de drumul pe care mergem de la o izotermă la cealaltă. Putem imagi

na o infinitate de drumuri AB de unde rezultă o infinitate de călduri specifice. Drumurile AB_1 (p const) și AB_2 (v const) sînt numai două cazuri particulare care definesc respectiv pe c_p și pe c_v .

10. Expresiunea diferențială a primului principiu

Pentru o transformare elementară, primul principiu am văzut că se scrie

$$dU = dQ + d\zeta \quad (8) \quad \S \quad 7$$

Variația energiei interne dU nu depinde de drumul pe care se face transformarea. Pe de altă parte în membrul II al ecuației (8) $d\zeta = p dv$, este o funcție de p și v . Vom arăta mai departe că și dQ poate fi exprimat în funcție de p și v . Relația (8) se poate deci scrie

$$dU = f_1(p, v) dp + f_2(p, v) dv \quad (10)$$

Membrul al doilea a fost obținut exprimînd atît pe $d\zeta$ cît și de dQ în funcție de variabilele p și v și separînd apoi termenii care au factorii comuni pe dp și dv . Insemnînd :

$$A = f_1(p, v) \quad \text{și} \quad B = f_2(p, v)$$

$$dU = A dp + B dv \quad (a)$$

Dar U fiind funcție numai de p și v putem scrie :

$$(b) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right) dv$$

Relațiile (a) și (b) ne dau prin identificarea coeficienților lui dp și dv :

$$A = \frac{dU}{dp} \quad \text{și} \quad B = \frac{dU}{dv}$$

derivînd prima din aceste relații în raport cu v și pe a doua în raport cu p obținem :

$$\frac{dA}{dv} = \frac{d^2U}{dpdv} \quad \text{și} \quad \frac{dB}{dp} = \frac{d^2U}{dvdp} \quad \text{adică}$$

$$\frac{\partial A}{\partial v} = \frac{\partial B}{\partial p} \quad (11)$$

Ecuatia (11) este forma diferențială a primului principiu; ea are numeroase aplicațiuni în termodinamică.

În mod cu totul general, putem observa că o ecuație de felul (11) se poate obține cu două, oricare, dintre variabilele p, v, t. pe care să le denumim x și y. Vom scrie

$$dU = A dx + Bdy \quad (c) \quad dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy$$

și prin identificarea coeficienților lui dx, și dy :

$$A = \frac{\partial U}{\partial x} \quad \text{și} \quad B = \frac{\partial U}{\partial y} \quad \text{și} \quad \text{în fine} \quad : \quad \frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \quad (11 \text{ bis})$$

Mai observăm că dacă am obținut relația (c) și dacă funcția U are caracterul de potențial, atunci dU este diferențială totală exactă și putem scrie imediat relația (11 bis. Vezi și partea Mecanica capit)

11. Pentru o transformare care aduce sistemul în mod continuu de la M la M', energia internă depinzând numai de starea inițială (U_1) și de cea finală (U_2), obținem prin integrare, plecând de la ecuația (10) :

$$U_2 - U_1 = \int_M^{M'} f_1(p,v) dp + f_2(p,v) dv \quad (12)$$

Pentru o transformare deschisă $\int f_1(p,v)dp + f_2(p,v)dv$ este independentă de drumul pe care se face transformarea, iar pentru o transformare în ciclu închis, această sumă este zero, căci $U_2 = U_1$.

12. Conservarea energiei

Rezultă ca o consecință și ca o generalizare a primului principiu pe care l-am exprimat sub forma

$$U_2 - U_1 = Q + \gamma \quad (13)$$

Să presupunem un sistem perfect izolat adică un sistem care nu poate avea schimb de energie cu mediul exterior

Q și γ vor fi constante în timpul unei transformări, adică :

$$U_2 - U_1 = 0 \qquad U_1 = U_2 \qquad (14)$$

Ceea ce exprimăm zicînd că energia internă a unui sistem izolat rămîne constantă în cursul unei transformări.

Cînd am stabilit ecuația (13) n-am făcut nici o ipoteză particulară asupra felului de energie pe care-l reprezintă U_1 și U_2 . Atît U_1 cît și U_2 pot fi compuse dintr-un număr oarecare de energii diferite : $\sum U_1$ pentru starea inițială și $\sum U_2$ pentru cea finală. Pentru sistemul izolat, condiția (14) se va scrie

$$\sum U_1 = \sum U_2 \qquad (15)$$

Adică : pentru un sistem izolat, în transformare, suma energiilor inițiale este egală cu suma energiilor finale. Vom avea natural, grija de a exprima toate energiile din ecuația (15) în același fel de unități.

În rezumat : Energia totală a unui sistem izolat, în curs de transformare, păstrează o valoare constantă. Ea se poate transforma parțial ori total în alte energii, dar suma energiilor în starea inițială este egală cu suma energiilor în starea finală. Această concluzie e cunoscută sub numele de Principiul conservării energiei.

Principiul conservării energiei subsistă și în cazul cînd sistemul nu este izolat de mediul exterior, cu condiția să facem bilanțul energiilor primite și cedate de sistem cu semnele convenite. Pentru acest caz ecuația (13) se scrie :

$$U_2 - U_1 = Q + \gamma + \xi + \dots + N \qquad (16)$$

Unde γ , Q , ξ , \dots , N sînt energiile primite ori cedate de sistem, cu semnele respective și exprimate toate în același fel de unități ca și U_1 , U_2 .

Se vede că ecuația (13) este un caz particular al ecuației (16), anume este cazul cînd sistemul nu schimbă, cu

mediul exterior decât energie calorică Q și mecanică ζ .

Tinând seama de faptul că fiecare fel de energie ($1 + \dots + N$) își are echivalentul ei în energie mecanică, relația (16) se poate scrie :

$$U_2 - U_1 = Q + \sum \zeta$$

unde $\sum \zeta$ reprezintă însumarea echivalențelor mecanice ai tuturor felurilor de energie care intervin în transformarea sistemului considerat.

Din punct de vedere istoric enunțarea și justificarea celor două principii, de conservare a materiei și de conservare a energiei s-a făcut separat în știință.

Astăzi în fizica modernă, s-au înmulțit dovezile care arată interdependența dintre masă și energie.

În teoria relativității Einstein a arătat că între masa (m) și energia (W) a unei cantități de materie, există relația simplă :

$$(17) \quad m = \frac{W}{c^2}$$

unde c este viteza luminii.

Această relație trebuie interpretată în sensul că nu putem concepe masa fără energie sau invers, energie fără masa corespunzătoare.

Principiul conservării ^{implică} materiei astfel, principiul conservării energiei și reciproc.

Denaturări idealiste în fizică s-au produs și se produc încă relativ la interpretarea noțiunilor de energie și de materie. Un exemplu caracteristic în această privință a fost acela al lui W. Ostwald, care în lucrările sale și în deosebi în cartea sa "Energia", admitea anihilarea totală a materiei.

După Ostwald, noțiunea de materie era o noțiune de prisos, fenomenele naturale, putând primi o descriere pur energetică, de unde și lozincă formulată și susținută de el că "realitatea se încarnează în noțiunea de energie".

Scoala energetiștilor idealişti, apăruse de altfel ca o reacţiune în contra exagerărilor şcolii materialiste mecaniciste de la finele secolului XVIII-lea.

În ştiinţa modernă asemenea rătăcirii trebuie să combatute și înlăturate deoarece ele nu corespund materialismului dialectic. Noţiunile cele mai generale din fizică ar fi materia și mișcarea care trebuie să întotdeauna considerate împreună în sensul că nu putem concepe materie fără mișcare sau mișcare fără materie (Lomonosov).

Calitățile materiei sînt masa și energia; interdependența lor este dată cantitativ de formula lui Einstein.

Interpretarea relației (17) ca o transformare a materiei (pînă la dispariția totală) în energie, reprezintă o rătăcire idealistă.

13. Perpetuum mobile de I-ul fel.

Incererile nereușite, repetate de numeroși experimenterii mai ales în sec.XVI și XVII, au condus la concluzia că nu se poate construi o mașină care să producă în mod continuu energie, fără a primi în schimb o altă energie din afară. Imposibilitatea construirii unei astfel de mașini rezultă din faptul că nu se poate naște energie din nimic. O astfel de mașină ar contrazice principiul conservării energiei.

Dar chiar dacă n-am pretinde crearea de energie de la mașina perpetuă, ci numai mișcarea ei continuă, în urma unui impuls inițial, experiența a dovedit că nici o astfel de mașină n-a putut fi realizată. E ușor de înțeles pentru ce: nu putem construi mașini reale fără frecări. În toate punctele unde se produce frecări, o parte din energia mecanică a mașinii se transformă în căldură iar căldura nu se mai poate transforma invers, complet, în lucru mecanic, cum vom vedea pe larg la principiul lui Carnot. Astfel că energia primită inițial de mașină scade treptat pînă la anulare.

Mașinile perpetue despre care am vorbit, fie că se cere de la ele producere de energie, fie că dorim numai mișcarea lor continuă în urma unui impuls inițial, se numesc mașini perpetue, de I-ul fel.

La studierea principiului al II-lea al Termodinamiei vom vedea că s-au imaginat altfel de mașini perpetue, care au vrea să funcționeze cu o singură sursă de căldură. Acestea din urmă, care nici ele nu sînt posibile, se numesc mașini perpetue de al II-lea fel.

Capitolul VIII.

Consecințe imediate ale primului principiu

Coeficienții termici. Relațiile lui Kirchoff.

Aplicări la gaze.

14. Coeficienții termici

O problemă importantă în termodinamică este calcularea cantității de căldură Q utilizată de un sistem într-o transformare. Deoarece Q (ca și ζ) depind cum am văzut de drumul pe care se face transformarea, trebuie să precizăm felul transformării pentru a obține o valoare bine determinată pentru Q .

Putem de ex. supune sistemul la o transformare reversibilă alegând ca variabile independente pe oricare două dintre variabilele p , v , t .

Cazul I (variabile v și t). Considerăm o transformare reversibilă, infinit mică, de la A la B . Această transformare se poate face pe două căi :

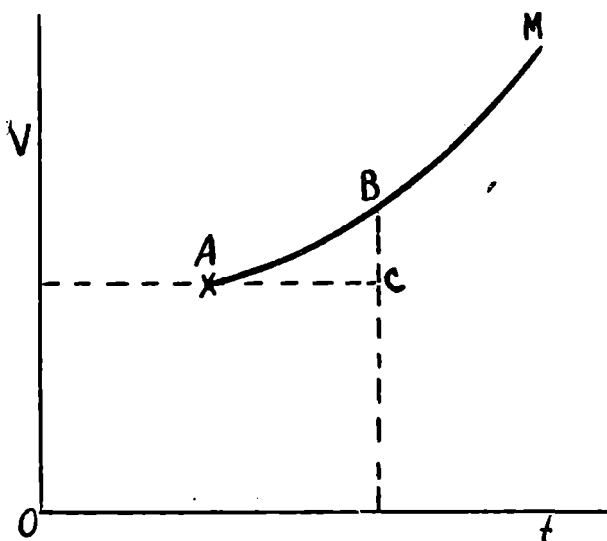


Fig. 34

a) Pe calea indirectă AC-OB făcând să varieze succesiv t și v . Însemnând cu dQ cantitatea de căldură absorbită, primul principiu se scrie :

$$dU = dQ' - p dv \quad (1)$$

b) Pe calea directă AB, făcând să varieze simultan v și t . Căldura absorbită este dQ și

$$dU = dQ - p dv \quad (2)$$

În transformările efectuate dU este același căci corespunde la aceeași stare inițială A și la aceeași stare finală B pentru ambele transformări ele-

mentare. Egalind relațiile (1) și (2) obținem $dQ = dQ'$, ori dQ' se calculează ușor admitînd că la transformare ia parte 1 gram de fluid.

$$dQ = c_v dt + l dv \quad (3)$$

unde l este căldura de dilatare la temperatură constantă, adică este cantitatea de căldură necesară unui gram de fluid pentru a-i mări volumul cu 1 cmc.

Pentru o transformare de la A la M vom împărți curba AM în porțiuni succesive infinit mici, la care vom aplica raționamentul precedent și însumînd rezultatele vom găsi

$$Q_{AM} = \int_A^M c_v dt + l dv \quad (4)$$

valabilă numai dacă transformarea este reversibilă.

Cazul 2. Alegem ca variabile independente pe p și t . Pentru o reprezentare grafică vom lua axele Ot și Op . Raționînd ca și în cazul precedent găsim

$$dQ = c_p dt + h dp \quad (5)$$

unde h este căldura de compresiune la temperatură constantă, adică este cantitatea de căldură necesară unui gram de gaz pentru a-i mări presiunea cu o dină.

Cazul 3. Alegem ca variabile independente pe p și v . În mod analog obținem :

$$dQ = K dp + \lambda dv \quad (6)$$

unde K este căldura de compresiune sub volum constant și λ este căldura de dilatare la presiune constantă. Relațiunile (3), (5) și (6) de la care putem trece la însumare pentru a obține pe Q ca în relația (4), sînt valabile pentru orice fluid omogen supus unei transformări reversibile.

Am definit astfel încă 4 coeficienți termici, în afară de coeficienții α și β definiți în Cap.VI și de căldurile specifice c_v și c_p .

x) Putem obține pe cei 4 coeficienți l , h , k și λ numai în funcție de căldurile specifice c_v și c_p

Pentru ultima transformare (cazul 3), la care am supus fluidul, putem scrie o ecuație caracteristică cu variabilele independente p și v

$$t = f (p, v) \quad (7)$$

de unde :

$$dt = \frac{\partial t}{\partial p} dp + \frac{\partial t}{\partial v} dv \quad (8)$$

Egalând relațiile (5) și (6)

$c_p dt + h dp = K dp + \lambda dv$ și utilizând valoarea lui dt din (8):

$$(c_p \frac{\partial t}{\partial p} + h) dp + c_p \frac{\partial t}{\partial v} dv = K dp + \lambda dv$$

Identificând coeficienții lui dp și dv din membrul I și membrul II:

$$K = c_p \frac{\partial t}{\partial p} + h \quad \lambda = c_p \frac{\partial t}{\partial v} \quad (9)$$

Relațiile (3) și (6) ne dau, în același fel :

$$K = c_v \frac{\partial t}{\partial p} \quad \text{și} \quad \lambda = c_v \frac{\partial t}{\partial v} + l \quad (10)$$

Cele două valori ale lui K din (9) și (10) ne dau :

$$h = - (c_p - c_v) \frac{\partial t}{\partial p} \quad (11)$$

iar cele 2 valori ale lui λ :

$$l = (c_p - c_v) \frac{\partial t}{\partial v} \quad (12)$$

În rezumat am obținut relațiile

$$(13) \quad \begin{array}{ll} \text{(a)} \quad h = - (c_p - c_v) \frac{\partial t}{\partial p} & \text{(c)} \quad \lambda = c_p \frac{\partial t}{\partial v} \\ \text{(b)} \quad l = (c_p - c_v) \frac{\partial t}{\partial v} & \text{(d)} \quad K = c_v \frac{\partial t}{\partial p} \end{array}$$

15. Aplicarea la gazele ideale

Scrind $pv = rt$, $t = \frac{pv}{r}$, $\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p = \frac{p}{r}$ și $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = \frac{v}{r}$
 relațiile (13) devin

$$(14) \begin{cases} h = - (c_p - c_v) \frac{v}{r} & \lambda = c_p \frac{p}{r} \\ l = (c_p - c_v) \frac{p}{r} & K = c_v \frac{v}{r} \end{cases}$$

16. Legile lui Kirchoff.

Ne permit să calculăm variația unei cantități de căldură Q (căldură latentă, căldură de reacție) cu temperatura.

Pentru transformări sub volum constant, lucrul $\gamma = 0$ și primul principiu ne dă pentru o transformare de la starea 1 la starea 2:

$$U_2 - U_1 = Q_v \quad \left(\frac{dQ}{dt}\right)_v = \left(\frac{dU_2}{dt}\right)_v - \left(\frac{dU_1}{dt}\right)_v \quad (15)$$

scriind $dU = dQ_v = c_v dt + l dv$ din relația (3) vedem că

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = c_v \quad \text{astfel că relația (15) devine :}$$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_v = c_{v2} - c_{v1} \quad (16)$$

Pentru transformările sub presiune constantă, primul principiu se scrie :

$$U_2 - U_1 = Q_p - p (v_2 - v_1) \quad \text{sau}$$

$$(U_2 + p v_2) - (U_1 + p v_1) = Q_p$$

și însumind $U + pv = G$

$$G_2 - G_1 = Q_p \quad \text{de unde}$$

$$\left(\frac{dQ_p}{dt}\right)_p = \left(\frac{\partial G_2}{\partial t}\right)_p - \left(\frac{\partial G_1}{\partial t}\right)_p$$

dar $dG = dQ_p = c_p dt$ din relația (5) unde facem $dp=0$
astfel că :

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_p = c_{p2} - c_{p1} \quad (17)$$

Relațiile (16) și (17) sînt cunoscute sub numele de legile lui Kirchhoff și sînt utilizate mai ales la calculul variației unei călduri de reacțiune, cu temperatura.

17. Funcțiunea termică a lui Gibbs.

În paragraful precedent am utilizat expresiunea $G = U + pv$ (la presiune constantă).

pentru starea 1 $G_1 = U_1 + pv_1$ și

pentru starea 2 $G_2 = U_2 + pv_2$

Deoarece am luat presiunea constantă G_1 și G_2 nu depind, ca și U_1 și U_2 , decît de starea corpului și într-o transformare de la 1 la 2 variația lui G depinde numai de starea inițială și de cea finală.

Rezultă că funcția G are caracterul de potențial. Expresiunea dG este o diferență totală exactă.

Expresiunea $G = U + pv$ se numește funcțiunea termică a lui Gibbs sau căldura totală (sau Enthalpia)

18. Variația energiei interne la gaze. Legea lui Joule

Relația lui R. Mayer scrisă sub forma :

$$c_p - c_v = r \quad \text{și cu relația (14) } \oint 15 \quad 1 = (c_p - c_v) \frac{p}{r}$$

ne dau

$$1 - p = 0 \quad (18)$$

Pe de altă parte expresiunea cantității de căldură conținînd p este $dQ = c_v dt + l dv$.

Înlocuind această valoare a lui dQ în expresiunea generală a I-lui principiu

$$dU = c_v dt + l dv - p dv = c_v dt \quad \text{căci } 1 - p = 0.$$

Relația obținută

$$dU = c_v dt \quad (19)$$

este legea lui Joule după care, la gazele ideale, variația energiei interne depinde numai de temperatură. Ne vom aștepta ca la gazele reale, legea lui Joule, să nu se aplice cu toată rigoarea din cauza abaterilor gazelor de la starea ideală.

19. Experiența lui Joule

Modificând o experiență anterioară a lui Guy-Lussac, Joule (1845) a realizat o experiență simplă care demonstrează că energia internă a unui gaz nu depinde de presiune și volum ci numai de temperatură.

Două recipiente de metal, identice, A și A', sînt puse în legătură printr-un tub cu robinetele R, R'. Ambele vase sînt cufundate într-un calorimetru (fig.26). Într-unul din

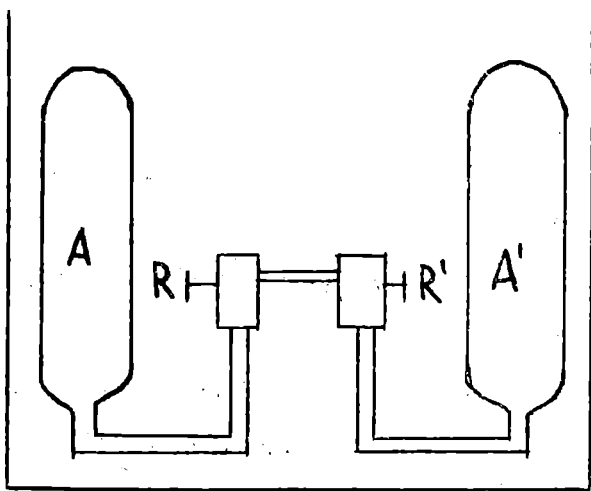


Fig.35

vase A' s-a făcut în prealabil vid iar în celălalt A s-a comprimat aer la 22 de atm. Deschizînd robinetele, aerul se destinde trecînd cu violență din A în A', pînă la egalizarea presiunilor. Termometrul arată o temperatură neschimbată pe tot timpul experienței, ceea ce dovedește că energia internă a gazului nu s-a schimbat. În adevăr

orice schimbare a energiei interne nu se poate face decît cu absorbție ori cu cedare de căldură apei din calorimetru așa cum cere primul principiu

$$U_2 - U_1 = Q - \gamma_e$$

Lucrul exterior făcut de gaz γ_e este nul deoarece destinderea făcîndu-se în vid, gazul nu are nici o forță exterioară de învins. Rămîne $U_2 - U_1 = Q$ și experiența arată $Q=0$,

de unde $U_2 = U_1$ ceea ce demonstrează legea lui Joule.

De fapt vasul A se răcește prin destinderea gazului iar vasul A' se încălzește prin comprimarea gazului dar cantitățile de căldură respective Q și Q' sînt egale și de semne contrare astfel că

$$U_2 - U_1 = Q - Q' = 0$$

Ceea ce a fost verificat de Joule introducînd vasele A și A' în două calorimetre diferite.

20. Detenta prin dop poros

Experiențele lui Joule nu erau destul de fine pentru a arăta abaterea gazelor reale de la legea Joule (19) care e stabilită pentru gaze ideale ; ele arătau totuși o variație a temperaturii gazului de $2^{\circ}C$, ceea ce ar fi produs o variație a temperaturii apei din calorimetru de $\frac{1}{100}^{\circ}C$, greu de măsurat cu precizia în experiențele lui Joule.

W. Thomson a imaginat o serie de experiențe mai precise pe care le-a realizat în comun cu Joule (1852 - 1862). Ei făceau gazul să traverseze un dop poros așezat într-un tub de lemn (rău conducător de căldură).

Gazul era ținut într-un rezervor la temperatura T și la presiunea de 2 atm ; traversa peretele poros de vată P și ieșea la presiunea atmosferică p_0 (1 atm.) și la temperatura T' . (fig. 36).

O cantitate de gaz ocupă spațiul NN' la presiunea p (2 atm) și la volumul v înainte de a trece prin dopul poros și spațiul NN' la presiunea p_0 (1 atm) și volumul v_0 , după ce a traversat dopul.

După legea Boyle - Mariotte $p v = p_0 v_0 = C$ adică gazul nu efectuează lucru și cum pe de altă parte nu primește și nu cedează căldură, fiind termic izolat, ar trebui, după legea Joule, ca $T' = T$.

In realitate experiențele Joule - Thomson au arătat că toate gazele se răcesc când traversează dopul P, afară de

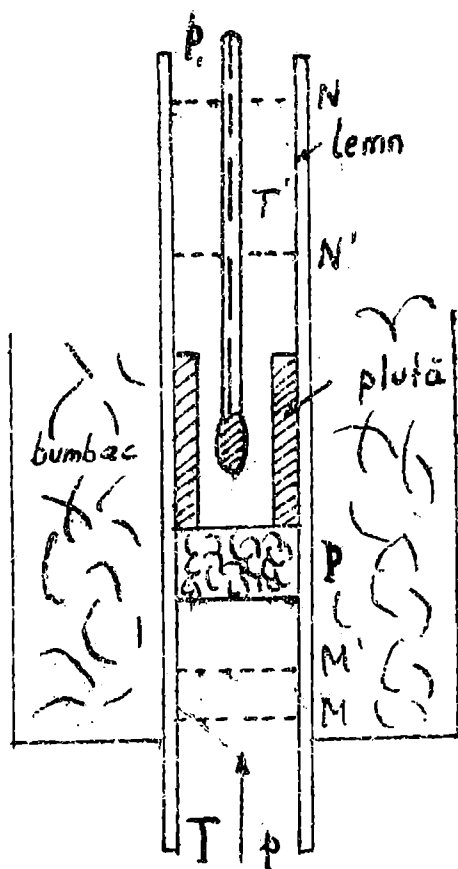


Fig.36

hidrogen care se încălzește.

Pentru CO_2 , în condițiile arătate ($p-p_0 = 1 \text{ atm}$), răcirea este $dt = -1^{\circ},25$; pentru aer $-0,26^{\circ}C$.

Gazul supus experienței fiind un gaz real $p v - p_0 v_0 \neq 0$ și gazul efectuează un lucru și anume lucru contra forțelor de coeziune moleculară, care intervin în ec. lui Van der Waals. Din această cauză U scade când gazul își mărește volumul și temperatura lui descrește.

Bazindu-ne pe principiul Carnot vom arăta în Cap IX că variația de temperatură dt a gazului supus detentei Joule -Thomson este dată de relația :

$$dt = \frac{1}{J \cdot c_p} \left(\frac{2a}{rt} - b \right) dp \quad (20)$$

unde a , b sînt constantele gazului, din ecuația lui Van der Waals, iar J echivalentul mecanic al caloricului

Se vede că membrul al II-lea al ec. (20) este pozitiv când $\frac{2a}{rt} > b$, ceea ce la $0^{\circ}C = 273^{\circ}K$ se întîmplă la

toate gazele afară de hidrogen. Deci gazele se răcesc prin destinația J.Th iar hidrogenul se încălzește. La hidrogen $\frac{2a}{rt} < b$ la $0^{\circ}C$; însă la temperaturi foarte joase raportul

$\frac{2a}{rt}$ crește pentru a deveni $> b$ astfel că și la hidrogen obținem răcirea dacă lucrăm la temperaturi mai mici decît tempe-

- 108 -

ratura de inversiune determinată de egalitatea $\frac{2a}{rT} = b$. Temperatura de inversiune a hidrogenului este - 50°C.

Efectul Joule - Thomson a fost utilizat de Kamerlingh - Onnes (1908) pentru lichefierea heliului.

În industrie, mașinile de lichefiat aerul ale lui Linde și a lui Hampson sînt bazate pe efectul Joule -Thomson, destinderea făcîndu-se printr-un ventil.

Capitolul IX.

Transformări adiabatice. Lucru efectuat de gaze.
Lichefierea gazelor.

21. Transformări adiabatice reversibile.

O transformare adiabatică este aceea în care sistemul nu schimbă căldura cu mediul exterior. Ea este caracterizată (Cap. VI §21) prin $Q = \text{const.}$ $dQ = 0$.

Temperatura sistemului, din contră, poate crește sau poate scădea după felul transformării adiabatice.

Pentru a supune un gaz unei transformări adiabatice reversibile îl închidem într-un corp de pompă cu pereții impermeabili la căldură. Coborâm sau ridicăm încet pistonul conducând astfel transformarea, pe cale reversibilă, prin operații elementare care permit ca presiunea gazului să fie în echilibru cu presiunea exercitată asupra pistonului. O astfel de transformare fiind reversibilă putem aplica relațiunile din

§14. Luând ca variabile independente presiunea și volumul putem scrie

$dQ = K dp + \lambda dv = 0$ fiindcă transformarea este adiabatică. Înlocuind pe K și pe λ cu valorile lor din ecuația (14) :

$$c_v \frac{v}{r} dp + c_p \frac{p}{r} dv = 0$$

reducând pe r , separând variabilele și însemnând $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$ obținem :

$$\gamma \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0 \quad (1)$$

relație care se poate integra imediat observând că la gaze γ este constant. Integrând

$$\text{Log. } v^\gamma + \text{Log. } p = \text{Log. const.}$$

$$\text{Log. } p v^\gamma = \text{Log const. sau } p \cdot v^\gamma = \text{const.} \quad (2)$$

Aceasta este ecuația lui Laplace și Poisson.

Pentru variații diferite de presiune și volum, efectuate adiabatic asupra aceluiași gaz, vom putea scrie :

$$p_0 v_0^\gamma = p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma = \dots = p_n v_n^\gamma$$

Constanta din ec. (2) are deci ca valoare $p_0 v_0^\gamma$.

Intr-o reprezentare grafică în p și v ecuația (2) reprezintă o familie de hiperbole, dar aceste hiperbole nu sînt echilaterale ca pentru cazul transformărilor izoterme; ele se apropie mai repede de axa Ov decît de Op . Printr-un punct M din planul p, v trece totdeauna o izotermă MN și o adiabetică MN' .

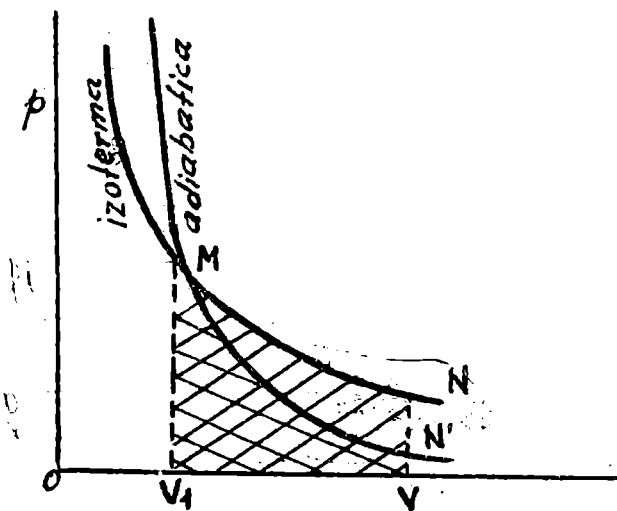


Fig. 37

22. Detența adiabatică reversibilă.

Să mărim adiabatic, pe cale reversibilă volumul unui gaz de la v_1 la v , micșorînd presiunea de la p_1 la p .

$$p v^\gamma = p_1 v_1^\gamma \quad p v \cdot v^{\gamma-1} = p_1 v_1 \cdot v_1^{\gamma-1} \quad (3)$$

pentru starea inițială și pentru cea finală putem scrie

$$p_1 v_1 = rT_1 \quad \text{și} \quad pv = rT \quad \text{astfel că relația (3) devine}$$

$$T = T_1 \left(\frac{v_1}{v} \right)^{\gamma-1} \quad (4)$$

Pentru aer și gazele biatomice $\gamma = 1,4$ și $\gamma-1 = 0,4$ astfel că pentru aceste gaze

$$T = T_1 \left(\frac{v_1}{v} \right)^{0,4} \quad (5) \quad \text{Fiindcă am provocat o}$$

destindere a gazului $v > v_1$ și $(\frac{v_1}{v})^{0,4} < 1$. Rezultă $T < T_1$ adică gazul se răcește prin destindere adiabatică.

23. Compreșiunea adiabatică reversibilă

Putem face ca în relația (4) să rămână numai presiunea și temperatura.

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^\gamma \quad \text{sau} \quad \frac{v_1}{v} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad \text{înlocuind în (4)}$$

$$T = T_1 \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (6) \quad \text{pentru gazele biatomice}$$

$$T = T_1 \left(\frac{p}{p_1}\right)^{0,286} \quad \text{Fiindcă am provocat o compre-$$

sune, presiunea finală $p > p_1$ presiunea inițială. Rezultă $T > T_1$; gazul se încălzește prin compresiune adiabatică.

24. Exemplu numeric. Aplicații.

Temperatura inițială a unui gaz biatomic (aer, O_2 , H_2 , N_2) fiind $0^\circ C$, se cere temperatura finală în cazul unei detente adiabatică care să dubleze volumul. Aplicând relația (5) obținem :

$$T = 273 \left(\frac{1}{2}\right)^{0,4} = 206,8 \text{ K} = \underline{\underline{-66^\circ,2 \text{ C}}}$$

Dacă am fi mărit volumul adiabatic de 10 ori, am fi obținut $T = -164,2^\circ C$ și dacă l-am fi mărit de 100 de ori $T = -229,6^\circ C$.

Cum se vede scăderea de temperatură obținută prin detență adiabatică e foarte mare. Acest fapt are o mare importanță practică căci ne putem servi de scăderea de temperatură astfel obținută pentru a lichefia gazele cu temperatură critică joasă.

Astfel Cailletet (1877) a obținut, prin detență adiabatică, lichefierea gazelor zise permanente : O_2, CO, N_2, H_2 . Aceste gaze au temperaturile critice respective :

- 118°,8 ; - 138°,7 ; - 147°,1 și - 240°C; ele nu puteau fi lichefiate, oricât de mare ar fi fost presiunea aplicată, decât după o răcire prealabilă sub temperatura critică, ceea ce a realizat Cailletet prin detența adiabatică.

În industrie se utilizează detența adiabatică, împreună cu efectul Joule - Thomson, pentru lichefierea gazelor.

25. Lucru mecanic efectuat de gazele ideale.

a) Cazul transformărilor izoterme reversibile

Un gaz se destinde izoterm învingând forțele exterioare; vom face calculul pentru 1 gram de gaz.

Fie p_1 și v_1 presiunea și volumul inițial și p, v aceleași mărimi, pentru starea finală. Transformarea fiind izotermă

$$p_1 v_1 = p v = r T_1 \quad p = p_1 v_1 \frac{1}{v} \quad \text{pe de altă parte}$$

$$d \zeta = p dv \quad d \zeta = p_1 v_1 \frac{dv}{v} = r T_1 \frac{dv}{v} \quad \text{de unde}$$

$$\text{prin integrare} \quad \zeta = r T_1 \left[\text{Log } v \right]_{v_1}^v = r T_1 \text{Log } \frac{v}{v_1} \quad (7)$$

Pentru calcule vom utiliza logaritmi zecimali :

$$\zeta = r T_1 \cdot 2,3 \log \frac{v}{v_1} \quad (8)$$

Pentru transformări reale, care nu sînt perfect reversibile și în care utilizăm un gaz real, lucrul izoterm este ceva mai mic decât cel indicat în relația (8).

Știm că după legea lui Joule, energia unui gaz ideal depinde numai de temperatură. Pentru o transformare izotermă ea rămîne neschimbată. Rezultă că gazul trebuie să absoarbă de la mediul exterior cantitatea de căldură Q echivalentă lucrului efectuat, $Q = \frac{\zeta}{J}$

Exemplu numeric

Un Kgr. de aer se destinde izoterm și reversibil la temperatura + 27°C, mărindu-și volumul de 2 ori sub presiunea atmosferică normală. Lucrul mecanic efectuat de gaz este:

$$\begin{aligned} \zeta &= 1000 \cdot 2,87 \cdot 10^6 \cdot 300 \cdot 2,3 \log 2 = 59.800 \cdot 10^7 \text{ ergi} \\ &= 6,075 \text{ Kg.m.} \end{aligned}$$

Căldura absorbită de la mediul exterior este

$$q = \frac{6,075}{427} = 14,2 \text{ Kg. calorii}$$

b) Cazul transformărilor adiabatică reversibile

Considerăm și aici transformarea făcută asupra unui gram de gaz de la starea inițială p_1, v_1 la starea finală p, v . Expresiunea primului principiu $dU = dQ - p dv$ devine pentru o transformare adiabatică ($dQ = 0$)

$$dU = - p dv = d\zeta \quad (9)$$

Pe de altă parte, după legea lui Joule :

$$dU = c_v dt \quad (10) \quad \text{relațiile (9) și (10) ne dau}$$

$$d\zeta = c_v dt \quad \text{sau utilizând temperaturile absolute}$$

$$d\zeta = c_v dT \quad (11)$$

Integrând de la T_1 la T și observind că $T < T_1$

$$\zeta = c_v (T_1 - T) = c_v T_1 \left(1 - \frac{T}{T_1} \right)$$

Inlocuind pe $\frac{T}{T_1}$ cu valoarea lui din (4) și observind că după formula lui R.Mayer

$$c_p - c_v = r \quad \frac{c_p}{c_v} - 1 = \frac{r}{c_v} \quad c_v = \frac{r}{\gamma - 1} \quad \text{obținem}$$

$$\zeta = \frac{r}{\gamma - 1} T_1 \left[1 - \left(\frac{v_1}{v} \right)^{\gamma - 1} \right] \quad (12)$$

Putem exprima lucrul și în funcție de presiuni scriind

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v} \right)^\gamma \quad \text{găsim :}$$

$$\zeta = \frac{r T_1}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{P}{P_1} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right] \quad (13)$$

Dacă în relația (12) calculăm numeric pe ζ corespunzând la destinderea $\frac{v_1}{v} = \frac{1}{2}$, cum am făcut pentru transformarea izotermă, găsim $\zeta = 52.090 \cdot 10^7$ ergi, adică pentru un același grad de destindere $\zeta_{ad} < \zeta_{iz}$. Acest rezultat apare evident dacă considerăm curbele din fig. 37. ζ_{iz} = aria $M N v_1$ iar ζ_{ad} = aria $M N' v v_1 M$ care e mai mică decât prima arie, curba $M N'$ (adiabatică) fiind mai înclinată față de axa absoluselor, decât curba $M N$.

Mai observăm de asemenea că dacă într-o destindere adiabatică am lăsa gazul să se destindă pînă la o valoare ipotetic infinită termenul $\left(\frac{v_1}{v}\right)^{\gamma-1}$ din relația (12) se anulează și obținem o valoare maximă, limită, pentru ζ :

$$\zeta_{max} = \frac{r T_1}{\gamma - 1} \quad (14)$$

Această particularitate distinge detenta adiabatică de cea izotermă. Gazul neputînd absorbi căldura de la mediul exterior face lucrul ζ_{ad} pe contul energiei sale interne răcindu-se pînă la zero absolut cînd volumul său ar deveni ∞ . În adevăr în relația $T = T_1 \left(\frac{v_1}{v}\right)^{\gamma-1}$, T tinde la zero cînd $v \rightarrow \infty$, căci T_1 și v_1 sînt constante.

26. Lichefierea gazelor

Lichefierea gazelor este importantă în știință și tehnică. În știință servește la obținerea temperaturilor joase și foarte joase, pînă aproape de zero absolut și se studiază proprietățile materiei la aceste temperaturi joase.

În industrie se aplică mai mult la lichefierea aerului și la toate aplicațiile legate de această lichefiere, ca de exemplu distilarea fracționată a aerului lichid pentru a obține componentele sale.

Pentru scopurile științifice s-au creat în diferite țări laboratoare criogenice (laboratoare ale frigului) după

modelul aceluia realizat mai întâi de Kammerlingh Onnes la Leyda.

Pentru a ajunge la temperaturile foarte joase, care permit lichefierea heliului ($T_0 = 5,2^\circ\text{K}$) răcirea se face în mai multe etape. Se lichefiază mai întâi aerul care, prin fierbere, coboară temperatura până la 82°K . Într-o a doua etapă se lichefiază hidrogenul răcit în prealabil cu aer lichid și în fine în ultima etapă se obține lichefierea heliului, răcit mai întâi cu hidrogen lichid până la 20°K .

Evaporând heliul lichid, vaporii fiind aspirați de pompe puternice, K. Onnes a obținut temperatura de $0,71^\circ\text{K}$.

Lichefierea gazelor se obține frecvent prin detenta Joule - Thomson, făcând gazul să treacă, la o anumită presiune printr-un ventil de destindere.

Am văzut că efectul Joule - Thomson produce o foarte slabă răcire a gazului. Pentru a ajunge la temperatura scăzută cerută de lichefierea gazelor uzuale (de ex. aerul) se utilizează așa numitul "schimbător de temperatură". Acest dispozitiv este alcătuit dintr-un serpentin compus din două tuburi coaxiale. Gazul este trimis prin tubul central, la capătul căruia se află ventilul de destindere și se întoarce apoi prin tubul exterior, răcind progresiv gazul care vine în sens contrar, prin tubul central, până se obține temperatura de lichefiere.

Fizicianul Kapitza a obținut lichefierea economică și în cantități mai mari a heliului prin detentă adiabatică cu efectuare de lucru exterior, urmată de o destindere Joule-Thomson. Heliul este răcit în prealabil, cu azot lichid, până la 65°K ; urmează detența adiabatică care-l răcește până la 10°K și în fine prin detenta Joule - Thomson la 7 atmosfere, se atinge temperatura de $5,2^\circ\text{K}$ necesară lichefierii heliului. Cu acest dispozitiv se obțineau 2 l de He lichid pe oră.

Cele mai joase temperaturi se obțin azi prin utilizarea demagnetizării adiabatică a unor săruri paramagnetice după metoda propusă de către Debye și realizată mai întâi de Glauque și de către De Haas (la Leyda). Ultimul a obținut (în 1935) prin demagnetizarea edisoniană a aliaului de Cr și K temperatura de $0,004^\circ\text{K}$, adică până la mai puțin de o jumătate de sutime de grad de zero absolut.

Despre demagnetizarea adiabatică vom vorbi mai mult în Vol. de Electricitate.

27. Proprietățile materiei la temperaturi foarte joase

Primele rezultate importante aduse de experiențele la temperaturi foarte joase au fost acelea obținute asupra scăderii, până la anulare, a căldurii specifice a solidelor atunci când temperatura tinde spre zero absolut (Cap. II, §11). Aceste experiențe au o mare importanță teoretică prin faptul că ne conduc, cum vom vedea, la enunțarea postulatului lui Nernst și pe de altă parte, explicarea lor teoretică a fost unul din primele succese ale teoriei cuantelor.

Alt fenomen descoperit la temperaturile foarte joase este acela al supraconducției. Onnes (în 1914) a descoperit că rezistența electrică a unor metale se anulează în apropierea lui zero absolut. Provoacă, prin inducție, un curent într-o bobină cu fir de plumb închisă în scurt circuit și răcită cu He lichid la $1,8^{\circ}\text{K}$, acest curent de inducție (care la temperatura ordinară este instantaneu) continuă a parcurge bobina timp de ore întregi, deoarece rezistența firului s-a redus la zero. Temperatura la care se produce, pentru Pb, anularea rezistenței electrice este de $5,9^{\circ}\text{K}$. Fenomenul de supraconducție a mai fost pus în evidență asupra Hg, Sn, Tl, In, Al, Zn, Cd, Ti, Zr, ș.a. Se va reveni asupra acestui fenomen în vol. de Electricitate.

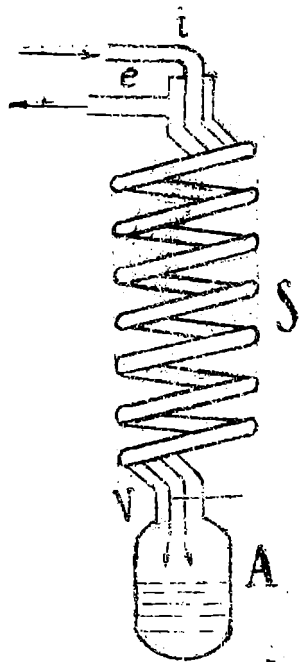
În apropierea lui zero absolut se produce de asemenea anularea forței termoelectrice, anularea coeficienților de dilatare, anularea afinității chimice ș.a.

Fizicienii sovietici Kapița, Lazarev, și colaboratorii lor au adus contribuțiuni importante în studiul proprietăților materiei la temperaturi foarte joase.

Majoritatea fenomenelor observate asupra substanțelor solide la temperaturi foarte joase, se pot explica în mod calitativ admitând că mișcarea particulelor constitutive ale materiei se reduce până la anulare, când temperatura tinde spre zero absolut.

28. Lichefierea industrială a aerului.

Mașinile lui Hampson și a lui Linde utilizează detenta lui Joule - Thomson. Efectul de răcire este mărit progresiv cu ajutorul "schimbătorului de temperaturi". Fig. 38

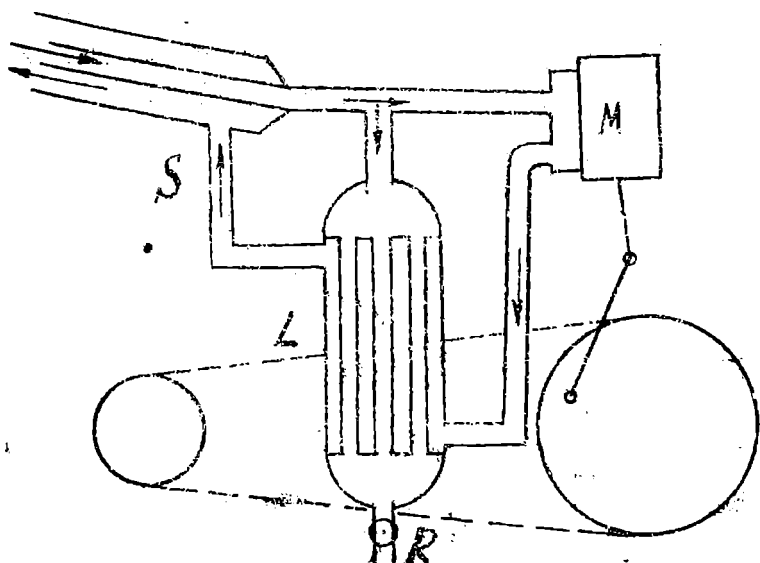


arată schema de funcționare a mașinii Hampson. Aerul, sub presiune de 200 atm. este trimis prin tubul central *i* al unui serpentin *S*, până la ventilul *V* unde se produce destinderea. Aerul ușit prin ventil se întoarce prin tubul exterior *e* al serpentinelui răcind progresiv aerul trimis prin tubul central. Aerul lichefiat se adună în vasul *A*. Tubul *S* formează în realitate un serpentin foarte lung.

Mașina lui Linde se bazează tot pe fenomenul Joule - Thomson dar serpentinelui schimbător de temperaturi e compus din trei tuburi concentrice și destinderea se face

Fig. 38
succesiv prin două ventile. Randamentul mașinii Linde este de 1 litru aer lichid pentru o energie de 2 cai - oră.

Mașina bazată pe destinderea adiabatică cu efectuarea de lucru exterior. Schema mașinii este dată în fig. 39. Aerul, la 40 de atm., intră prin partea centrală a tubului *S* în motorul *M* unde se destinde adiabatic efectuând și un lucru exterior. Astfel răcit, aerul pătrunde în schimbătorul de tem-



peraturi *L* șiiese prin tubul exterior al conductei *S*.

O parte din aerul care, trimis prin conducta centrală, s-a intrat în motor și în schimbătorul de temperaturi *L* se lichefiază și se adună în

Fig. 39

rezervorul R. Randamentul mașinii este foarte bun, atingând 1 litru aer lichid pentru 1 cal-ură.

Turbo - detentorul lui Kapița.

Se bazează pe același principiu ca mașina precedentă dar lucrul se efectuează de gaz (aer) într-o turbină (P) cu turație mare de 40.000 ture/ minut. Aerul purificat, este comprimat la 6 - 7 atm. (compresorul C) și traversează mai întâi prin a b schimbătorul de temperaturi ST unde se răcește în prealabil.

După aceea, o parte din aer intră în turbina T unde se destinde făcând lucru mecanic, pe când o altă fracțiune a aerului intră pe conducta ci în al doilea schimbător de temperaturi (L) unde este răcit puternic de aerul venit din turbină pe calea dfe și care traversează schimbătorul L printr-un sistem de tuburi paralele. Aerul lichefiat se adună în etajul superior al schimbătorului de temperaturi L de unde, prin robinetul R, poate fi colectat în partea de jos și scos prin robinetul R₂. Mașina lui Kapița poate lichefia 500 mc. aer pe oră.

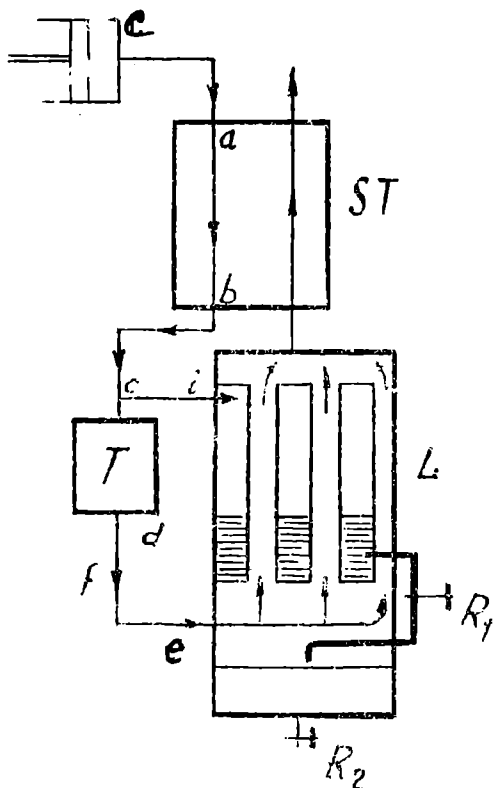


Fig.40

(după Papalaxi)

29. Aplicațiile aerului lichid

Cea mai importantă aplicare a aerului lichid, în afară de aceea că ne permite a obține temperaturi joase până la -190° C, este obținerea, prin distilare, a componentelor sale, O astfel de distilare se aseamănă cu aceea care ne permite a separa dintr-un amestec de lichide, diferiții componenți cu temperaturi de fierbere diferite.

Așezînd în ordinea crescîndă a temperaturilor de fierbere gazele care compun aerul atmosferic, putem alcătui tabloul :

gaz	t_f	% în aer în volume
He	-269° C	$5 \cdot 10^{-6}$
Ne	-246	$1,5 \cdot 10^{-5}$
N_2	-195	78
A	-186	0,94
O_2	-183	21
Kr	-151	10^{-6}
Xe	-109	10^{-7}

Ultima coloană dă procentul, în volume, al fiecărui gaz în atmosferă aproape de suprafața pământului.

Gazele He și Ne nu se lichefiază în mașinile industriale descrise, din cauza temperaturilor lor critice foarte joase. Ele se vor regăsi în aerul evacuat din mașină. Acest aer mai bogat în He și Ne, supus de mai multe ori lichefierii, va conține un procent tot mai mare din aceste gaze nobile. La sfârșit se obține un amestec de azot bogat în He și Ne ; azotul se poate elimina făcînd amestecul să treacă printr-un tub cu Ca sau cu Mg la temperatură înaltă.

Celelalte două gaze nobile Kr și Xe avînd o temperatură de fierbere ridicată, vor rămîne, din contra, ca reziduu în ultimele părți ale aerului lichid supus la evaporare.

În fine oxigenul și azotul se pot separa prin distilare fracționată. Într-o astfel de distilare a aerului lichid se evaporază mai întîi un amestec de 93% N_2 + 7% O_2 , amestec care se îmbogățește în oxigen pe măsură ce cantitatea de aer lichid din vasul de distilare, se micșorează ; vezi figura 41.

Pe abscise s-a reprezentat volumul de aer lichid rămas în vas în cursul evaporării (însemnînd cu 100 volumul inițial). Pe ordonate în partea dreaptă a diagramei se dă procentul de oxigen în amestecul vaporizat. Curba trasată ne per-

rite să calculăm pentru fiecare cantitate de aer lichid rămasă în vas, procentele respective de N_2 și O_2 în vaporii emiși.

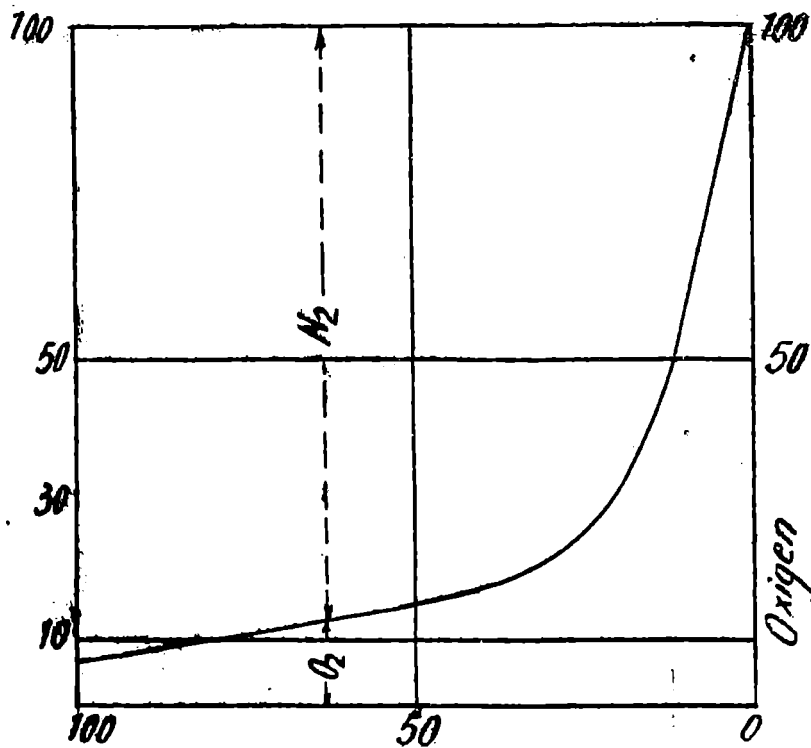


Fig. 41

Argonul cu temperatura de fierbere între O_2 și N_2 impurifică ambele aceste gaze într-o distilare a aerului lichid. Se poate separa prin distilare fracționată în coloane, unde se concentrează la o anumită înălțime între oxigen și azot.

Gazele nobile He, Ne, Ar, Kr, Xe se separate din aer lichid servesc în scopuri științifice și în in-

dustria pentru tuburile luminoase cu gaz rarefiat. Argonul este gazul care umple unele becuri electrice.

Oxigenul lichid poate fi utilizat ca exploziv și în amestec cu cărbunele pulverizat, sau în scopuri științifice și medicale.

Azotul este utilizat mai ales pentru fabricarea îngrășămintelor agricole.

Capitolul X.

Metodele experimentale pentru determinarea căldurilor specifice ale gazelor.

Numeroasele metode instituite pentru măsura căldurilor specifice ale gazelor, ne permit a determina, unele din ele direct pe c_v , altele pe c_p și înfine sînt metode care ne dau direct raportul $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$. Vom aminti aici numai o metodă pentru determinarea lui c_p și una pentru γ .

30. Metoda lui Regnault pentru măsura lui c_p , consistă în a trece o anumită cantitate de gaz la o presiune și o temperatură inițială determinată, printr-un serpentin așezat într-un calorimetru obișnuit. Se măsoară cantitatea de căldură cedată de gaz, apei din calorimetru. Ca și la calorimetria obișnuită, Cap.V, ecuația (12) vom scrie

$$(M + A) (t - t_0) = p \cdot c_p \left(t' - \frac{t + t_0}{2} \right) \quad (1)$$

toate literele avînd aceeași semnificație ca și în Cap.V. Spre deosebire însă de corpurile solide care rămîn în calorimetru pînă la sfîrșitul măsurii, gazul, în metoda Regnault trece prin serpentinul calorimetrului ieșind cu temperatura t_0 la început și cu temperatura t la finele măsurii. De aceea se ia ca temperatură finală a gazului temperatură medie $\frac{t + t_0}{2}$.

Valorile găsite pentru c_p , prin măsuri de precizie, ne permit calcularea căldurilor specifice atomice și moleculare C_p ale gazelor care arată slabe abateri de la formulele teoretice stabilite în Cap.II, §13 din cauză că gazele supuse experienței sînt gaze reale. Astfel pentru gaze monatomice

$$C_p = \frac{5}{2} R = 4,965 \text{ cal pe cînd experiența ne dă} \left\{ \begin{array}{l} \text{He } Q_p = 4,97 \text{ cal} \\ \text{A } C_p = 4,97 \text{ cal} \end{array} \right.$$

Tot astfel se verifică pentru gazele biatomice relația :

$$C_p = \frac{7}{2} R = 6,951 \text{ cal.}$$

31. Măsura raportului $\frac{C_p}{C_v}$ bazată pe viteza sunetului în gaze.

Viteza u a sunetului într-un gaz e dată de formula lui Newton :

$$u = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2)$$

Unde E este coeficientul de elasticitate și ρ densitatea gazului. Coeficientul de elasticitate e definit prin raportul dintre variația elementară de presiune dp și variația corespunzătoare $\frac{dv}{v}$ a unității de volum.

$$E = - \frac{dp}{\frac{dv}{v}} = - v \frac{dp}{dv} \quad (3)$$

Sunetul se propagă prin gaze provocînd comprimări și dilatări longitudinale ale mediului. Aceste comprimări și dilatări pot fi considerate ca fiind adiabatică ; într-un punct oarecare M dilatările și comprimările, care se fac cu frecvența sunetului, sînt destul de repezi astfel că variația de temperatură rezultată nu are timp să se transmită în jurul punctului M . Pentru transformările adiabatică am găsit (Cap. IX. §21)

$$\gamma \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0$$

de unde :

$$p \gamma = - v \frac{dp}{dv}$$

care, cu rel.(3) ne dă :

$$E = p \gamma$$

și formula (2) devine

$$u_0 = \sqrt{\frac{\gamma p_0}{\rho_0}}$$

pentru temperatura t_0 și

$$u_t = \sqrt{\frac{\gamma p_0 (1 + \alpha t)}{\rho_0}}$$

(4) pentru temperatura t .

Relația (4) ne permite să calculăm pe $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$

cînd cunoaștem viteza sunetului într-un gaz.

Metoda lui Kundt, cunoscută din acustică permite să calculăm viteza de propagare u' a sunetului într-un gaz în raport cu viteza u a sunetului în aer :

$$\frac{u}{u'} = \frac{\lambda}{\lambda'}$$

unde λ și λ' sînt lungimile de undă corespunzătoare în cele două gaze. λ și λ' se măsoară direct în cm în tubul Kundt.

Formula (4) aplicată la aer și la un alt gaz de densitate absolută ρ' ne dă

$$\frac{u^2}{u'^2} = \frac{\gamma \rho'}{\gamma' \rho}$$

și dacă observăm că $\frac{\rho'}{\rho} = D$ este densitatea gazului în raport cu aerul :

$$\left(\frac{u}{u'}\right)^2 = \frac{\gamma}{\gamma'} D \quad \text{de unde} \quad \gamma' = \gamma \left(\frac{u'}{u}\right)^2 \cdot D \quad (5)$$

Formula 5 ne permite să calculăm pe γ' în funcție de raportul vitezelor sunetului în gaz (u') și în aer (u).

Utilizînd metoda descrisă, s-a determinat valoarea lui $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ pentru multe gaze, găsindu-se valori în concordanță cu cele teoretice, pentru gazele care se apropie mai mult de starea ideală.

Astfel pentru He și Argon, gaze monoatomice, s-a găsit $\gamma = 1,66$ valoare identică cu valoarea teoretică

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1,666$$

Pentru gazele biatomice valoarea teoretică este
(Cap.V. §13) $\gamma = \frac{7}{5} = 1,40$, pe cînd experiența a dat ;
pentru N_2 , $\gamma = 1,401$; pentru O_2 $\gamma = 1,396$; pentru
 H_2 , $\gamma = 1,407$.

Aceste valori experimentale se abat foarte puțin de
la valoarea teoretică, indicînd și aici abaterea gazelor de
la starea ideală.

Capitolul XI.

Aplicarea primului principiu la reacțiunile chimice

32. Până acum am studiat aplicarea primului principiu la sisteme termodinamice omogene, cum sînt de exemplu gazele. Proprietățile lor le-am dedus plecînd de la o ecuație de stare.

Un amestec de substanțe chimice diferite și aflîndu-se în stări de agregare diferite, formează un sistem termodinamic eterogen. Majoritatea concluziilor găsite în studiul gazelor nu mai sînt acum valabile deoarece ele se bazează pe ecuația de stare a sistemului, ori o asemenea ecuație de stare nu se poate scrie pentru sistemele eterogene la care proprietățile fizice pot varia discontinuu de la un punct la altul al sistemului. Variația de energie a unui sistem chimic (sistem eterogen) nu mai depinde numai de valoarea mărimilor p , v , t ci de natura reacției chimice care are loc.

Numai excepțional un sistem chimic eterogen poate fi omogen din punct de vedere termodinamic. Acesta e cazul unui sistem compus numai din gaze. Pentru astfel de sisteme putem scrie o ecuație de stare și aplicînd principiile termodinamicii obținem efectiv o serie de concluzii însemnate.

Primul principiu, sub forma lui cea mai generală se va aplica însă sistemelor chimice eterogene pentru că acest principiu, admițînd conservarea energiei, ne permite să calculăm schimburile de energie care se fac cu exteriorul, în cursul transformării unui sistem finit, fără nici o restricție asupra proprietăților sistemului.

Vom utiliza primul principiu sub forma :

$$U_2 - U_1 = Q + \delta \quad (1)$$

La transformările chimice constatăm, în adevăr, o variație a energiei interne (pentru că starea finală e deose

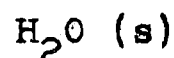
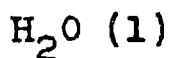
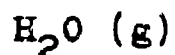
bită de cea inițială), o degajare sau o absorbție de căldură și o producere de lucru mecanic corespunzătoare variației de volum a sistemului.

În termochimie se obișnuiește adesea a da lui Q semne inverse decât în termodinamică. Anume se consideră pozitivă cantitatea de căldură degajată de sistem. Pentru uniformitatea notației noi vom păstra aceleași semne pe care le-am dat până acum lui Q , δ și U .

Efect termic. În relația (1), expresia $Q + \delta$ se numește efectul termic al sistemului. În cazul când reacția se petrece sub volum constant $\delta = 0$ și efectul termic este egal cu căldura de reacție sub volum constant Q_v . Efectul termic se măsoară în calorii; după relația (1) se vede că el măsoară scăderea energiei interne a sistemului.

Efectul termic este, bine înțeles, cu atât mai mare cu cât cantitatea de substanță e mai mare. Prin convenție se consideră de obicei efectul termic corespunzător unei molecule gram de substanță (1 mol). Combinarea unei molecule gram de hidrogen cu o jumătate moleculă gram de oxigen pentru a da o moleculă gram de apă (la 25°) este un tip de reacție exotermică. Această reacție degajă 68.330 cal. Din contra, combinarea carbonului (2 C) cu hidrogenul (H_2) pentru a da o moleculă gram de acetilenă ($HC \equiv CH$) este un tip de reacție endotermică. Această reacție absoarbe, de la mediul exterior, 57.000 cal. Efectul termic se măsoară în calorimetre sau bombe calorimetrice.

În cursul fenomenelor chimice se întâmplă adesea treceri din starea solidă ori lichidă în starea gazoasă, sau treceri inverse. Aceste schimbări de stare sînt însoțite de o variație a energiei interne a sistemului. De aceea e necesar să indicăm în ecuațiile termochimice și starea de agregare a substanțelor. Putem utiliza de exemplu notațiunile următoare :



care ne indică cele trei stări de agregare ale apei.

33. Exemple.

Să considerăm cazul combinării plumbului cu sulful pentru a obține Pb S. Vom lua câte o moleculă gram din ambele substanțe în stare solidă, în cursul reacției, se degajă 18.400 calorii. Primul principiu se scrie după ecuația (1) :

$$\begin{aligned} & 239 \text{ g} \quad 207 \text{ g} + 32 \text{ g} \\ (2) \quad & \text{Pb S} - (\text{Pb} + \text{S}) = - 18.400 - \bar{\delta} \\ & U_2 - U_1 = - Q - \bar{\delta} \end{aligned}$$

În cazul acesta lucrul $\bar{\delta}$ se poate neglija, variația de volum fiind foarte mică.

Alt caz.

Combinăția hidrogenului cu oxigenul pentru a da apă în stare de vapori, la presiunea constantă și la 25°C.

$$\begin{aligned} (3) \quad & \text{H}_2\text{O} (\text{g}) - (\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2) = - 57.836 \text{ cal.} \\ & U_2 = U_1 = - Q - \bar{\delta} \end{aligned}$$

În acest caz variația de volum a sistemului e considerabilă și anume este $\frac{1}{2} V_0$, V_0 fiind volumul normal al unei molecule gram de gaz, adică 22,4 litri. Variația de volum este deci de 12,2.

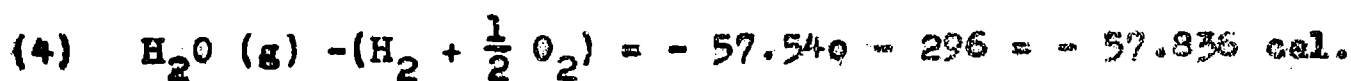
Lucrul corespunzător unei variații de volum de o moleculă gram V_0 este

$$p V_0 = R T_0 = 8,31 \cdot 10^7 \cdot T_0 \text{ ergi} \quad \text{sau}$$

$$p V_0 = 1,986 \cdot T_0 = 1,986 \cdot 273,2 = \underline{542} \text{ cal.}$$

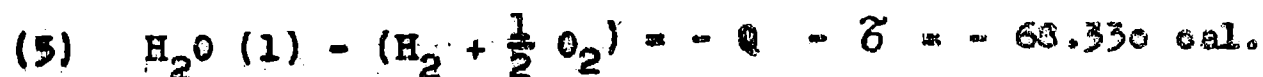
Pentru temperatura de 25°C găsim în același fel $p V_0 = 592 \text{ cal.}$ Acest lucru ($p V_0$) este efectuat de presiunea atmosferică asupra sistemului, el se va adăuga la energia sistemului măbind energia degajată încît în ecuația termochimică va intra cu semnul negativ. Aplicînd la cazul considerat de

noi unde, pentru dispariția a 1/2 mol de gaz, energia corespunzătoare este $592 : 2 = 294$ calorii :



Dacă reacțiunea s-ar petrece sub volum constant căldura degajată ar fi $Q_V = - 57.540$ cal.

Să considerăm aceeași reacțiune dar cu formare de apă lichidă :



În acest caz volumul apei lichide este neglijabil față de volumul gazelor care i-au dat naștere. Variația de volum corespunzătoare este de $\frac{1}{2}$ volum molecular. Între căldura degajată în reacțiunea (5) și cea degajată în reacțiunea (4) este o diferență de 10.790 calorii. O explicăm astfel : la condensarea unei molecule gram de apă (la 25°C) corespunde o căldură de $18 \times 583 = 10.494$ cal. în care e înglobată și energia corespunzătoare scăderii de volum de 1 mol. (592 cal) ; rămîne să mai adăugăm 296 calorii, corespunzînd unei variații de volum de 1/2 mol, deoarece variația totală de volum este $\frac{1}{2}$ mol. Prin urmare $10.494 + 296 = 10.790$ cal, care reprezintă tocmai diferența menționată.

36. Legea lui Hess.

Plecînd de la un mare număr de date experimentale, academicianul rus G.G.Hess (1840) a putut stabili o lege privind cantitățile de căldură absorbite ori degajate în reacțiile chimice. Legea lui Hess se enunță corect astfel :

Două transformări chimice, care conduc un sistem, pe două căi diferite : de la o stare inițială la o aceeași stare finală, manifestă efecte termice identice

Legea lui Hess este o concluzie evidentă a primului principiu. Am arătat mai sus că variația energiei interne este măsurată prin efectul termic al unei reacțiuni chimice. Rezultă că pentru reacțiuni a căror stare inițială A și finală B

este aceeași, efectul termic este același oricare ar fi reacțiunile intermediare care au condus sistemul de la starea A la starea B.

Fie $\sum (Q + \bar{Q})$ suma efectelor termice manifestate pentru una din căile de transformare de la A la B și

$\sum (Q' + \bar{Q}')$ suma efectelor termice manifestate pe a doua cale de transformare de la A la B. Legea lui Hess se scrie

$$\sum (Q + \bar{Q}) = \sum (Q' + \bar{Q}') \quad (6)$$

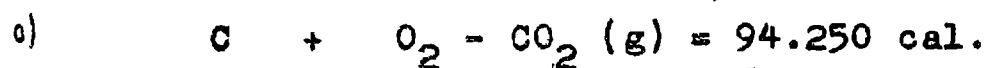
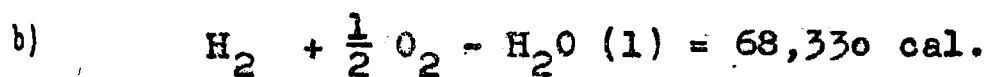
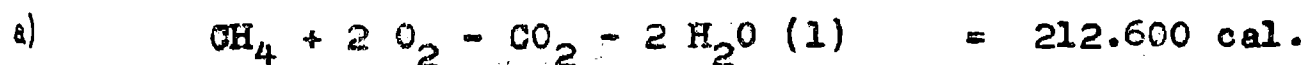
Dacă toate reacțiunile se petrec sub volum constant legea lui Hess devine

$$\sum Q = \sum Q' \quad (7)$$

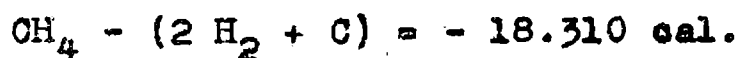
35. Determinarea indirectă a căldurilor de formare

Unul din avantajele ecuațiilor termochimice și a legii lui Hess este că ne permit să calculăm, pentru unele substanțe, căldurile de formare care nu sînt direct accesibile experienței. Metoda constă în a arde substanța considerată în oxigen și pe de altă parte a arde în oxigen elementele din care e compusă acea substanță.

Așa, de exemplu, să găsim căldura de formare a metanului sub presiune constantă la 25°C. Putem scrie, schimbînd semnele în membrul I și II, ecuațiile termochimice :



Toate cantitățile de căldură din membrul II sînt de gajate de sistemele a, b, a. Inmulțim ecuația (b) cu 2 și o scădem din (a) din care mai scădem și ecuația (c); găsim:



care este căldura absorbită de 2 molecule gram H_2 și un atom gram carbon pentru a ne da 1 mol. g. de metan.

36. Măsurarea experimentală a căldurilor de reacție

se face în calorimetrele obișnuite. Calorimetrul Bunsen este propriu măsurilor în care se degajă cantități mici de căldură. Pentru căldurile de ardere ca și pentru toate reacțiile cu caracter exploziv se utilizează bomba calorimetrică. Bomba este un vas de oțel, foarte rezistent, căptușit cu email sau cu un metal inoxidabil. În această bombă se provoacă arderea substanței în oxigen, la o presiune de 20 - 25 atm, după ce bomba a fost introdusă într-un calorimetru. Din cauza masei mari a bombei valoarea în apă a calorimetrului e foarte mare. Ea se determină cu precizie prin arderea unei cantități cunoscute din o substanță etalon (acid benzoic, naftalen, zahăr de trestie) a cărei căldură de ardere este bine cunoscută.

În tabelul care urmează se dau căldurile de ardere pentru câteva substanțe. Căldurile, exprimate în calorii, sînt date pentru 1 g substanță.

Subst.	Q (cal)	Subst.	Q (cal)
lemn	3 - 5000	alcool etil.	7000
lignit	6 - 7000	grăsimi anim.	9500
antracit	8700	și vegetale	
petrol brut	11.100	metan	13.300
benzină	11.400	hidrogen	34.500

Să se remarce valoarea mare a căldurii de combustie a petrolului brut, ceea ce justifică marea lui căutare. Dintre gaze primul loc îl ocupă hidrogenul, dar acest gaz fiind prea scump e înlocuit în industrie mai ales prin metan care se găsește în mod natural.

Grăsimile animale și vegetale au și ele o căldură de combustie ridicată; ele constituie o bogată rezervă de energie pentru organismele vietoare, ca și un aliment bogat în calorii.

37. Variația căldurilor de reacție cu temperatura,

se poate calcula cu ajutorul legilor lui Kirchoff (Cap.VIII, §16).

Astfel relația

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \sum C_{p_2} - \sum C_{p_1} \quad (8)$$

Unde $\sum C_{p_2}$ este suma căldurilor specifice moleculare în starea finală iar $\sum C_{p_1}$, în starea inițială; ne permite a calcula variația căldurii de reacție Q_p (sub presiune constantă).

De exemplu pentru reacțiunea de formare a apei lichide sub presiune constantă, am avut $Q_p = - 68.330$ cal ec. (5).

Pentru starea finală 1 mol. H_2O (l) $\sum C_{p_2} = 18$ cal.

Pentru starea inițială $C_{p_1} = C_{p_1}(H_2) + C_{p_1}\left(\frac{1}{2} O_2\right) = 6,8 + 3,5 = 10,3$ cal.

deci :

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = 18 - 10,3 = 7,7 \text{ cal.}$$

Căldura acestei reacțiuni are semnul (-) astfel că valoarea calculată se scade din căldura de reacție degajată. La temperatura obișnuită pentru o creștere de temperatură de $1^\circ C$, Q_p scade cu 7,7 calorii. Putem scrie

$$Q_p = - 68.330 + 7,7 \cdot t \quad (9)$$

unde t este temperatura centesimală, măsurată începînd de la $25^\circ C$ deoarece valoarea $Q_p = - 68.330$ cal. corespunde la $25^\circ C$.

38. Origina energiei pe pămînt

Ființele viețuitoare cheltuiesc energie pentru a-și menține constantă temperatura corpului și pentru a efectua lucru. Această pierdere de energie este compensată de energia calorică a alimentelor vegetale sau animale.

Vegetalele absorb energie de la radiațiile solare și prin intermediul clorofilei asimilează carbonul din aer. Creșterea unei plante se reduce, din punct de vedere termodinamic la transformare a energiei solare. Astfel că un animal hrănit

du-se cu vegetale își întreține energia sa de la energia solară. Hrana de origine animală conține energie care provine indirect, și ea din aceeași sursă.

Celelalte forme de energie care se manifestă pe pământ: vânturi, meteore apoase, descărcări electrice, curenți marini, sînt datorite de asemenea energiei solare.

În fine zăcămintele de cărbuni, ca și cele de petrol pot fi privite ca depozite fosile de energie a radiațiilor solare.

În rezumat, aproape toată energia care se manifestă pe pământ ne vine de la soare.

Acest lucru e de înțeles dacă amintim că soarele trimite pe pământ, la limita superioară a atmosferei, o energie radiantă de cca. 2 cal/cm^2 pe minut. Aproape jumătate din această energie e absorbită de pătura atmosferică, dar la suprafața solului ajunge încă o energie de cca. 1 cal/cm^2 pe minut, ceea ce face $6 \cdot 10^9$ cal. pe hectar și pe oră. Cum se vede e vorba de o energie considerabilă, care ar fi suficientă să topească, în cursul unui an, o pătură de gheață de peste 30 metri grosime, care ar acoperi uniform suprafața globului. Acest calcul se raportează la energia totală adusă de radiațiile solare pe glob, inclusiv aceea absorbită de atmosferă.

Notă. Manifestările energetice, provocate de căldura internă a pământului nu sînt de origine solară; ele sînt probabil datorite energiei eliberate în dezintegrarea substanțelor radioactive din interiorul globului terestru.

P A R T E A a III-a

Al doilea principiu al termodinamicii

Capitolul XII.

1. Numai cu ajutorul primului principiu nu putem defini complet transformarea unui sistem termodinamic. Toate concluziile date de primul principiu derivă de la ecuația fundamentală

$$U_2 - U_1 = Q + \delta \quad (1)$$

care ne spune că în cursul unei transformări care aduce sistemul de la starea inițială (U_1) la starea finală (U_2), dacă dispare o cantitate de căldură Q trebuie să apară cantitatea echivalentă de lucru mecanic δ , dar nu ne spune ce proprietăți din energia calorică totală a sistemului se poate transforma în lucru mecanic. Vom vedea că această proprietate depinde de temperatură. Primul principiu nu ne arată acest rol special al temperaturii.

De asemenea primul principiu nu ne arată sensul în care trebuie să decurgă o transformare. Având de exemplu un sistem într-o stare intermediară (M) între starea inițială A și cea finală B , primul principiu nu ne spune dacă transformarea va decurge în sensul $M \rightarrow B$ sau în sensul $M \rightarrow A$ și nici dacă starea M este o stare de echilibru.

Răspunsul la aceste întrebări ni-l dă al II-lea principiu al Termodinamicii.

Pe cînd primul principiu se aplică indiferent dacă e vorba de o transformare reversibilă sau nereversibilă, cu condiția numai să facem bilanțul energiilor pierdute și câștigate de sistem, cel de al II-lea principiu vom vedea că se aplică riguros numai la transformările reversibile.

Aceste transformări joacă, așadar, un rol esențial în toate concluziile ce decurg din principiul lui Carnot

Egalitățile stabilite pe baza principiului Carnot pentru transformări reversibile se transformă în neegalități pentru transformările reale nereversibile.

Mașini termice

Carnot a enunțat principiul său (1824) pornind de la studiul mașinilor termice.

Înțelegem prin mașină termică orice dispozitiv care ne ajută să transformăm căldura în lucru mecanic. O asemenea mașină cuprinde în esență o sursă caldă (cazanul), un organ unde vaporii destinzându-se efectuează lucru mecanic (corp de pompă) și o sursă rece (condensatorul). Corpul care suferă transformarea sînt vaporii de apă. Cînd acești vaporii au trecut din cazan în corpul de pompă, de aici în condensator, și înfine au revenit iarăși în cazan zicem că ei au efectuat o operație completă sau un ciclu. (fig.42)

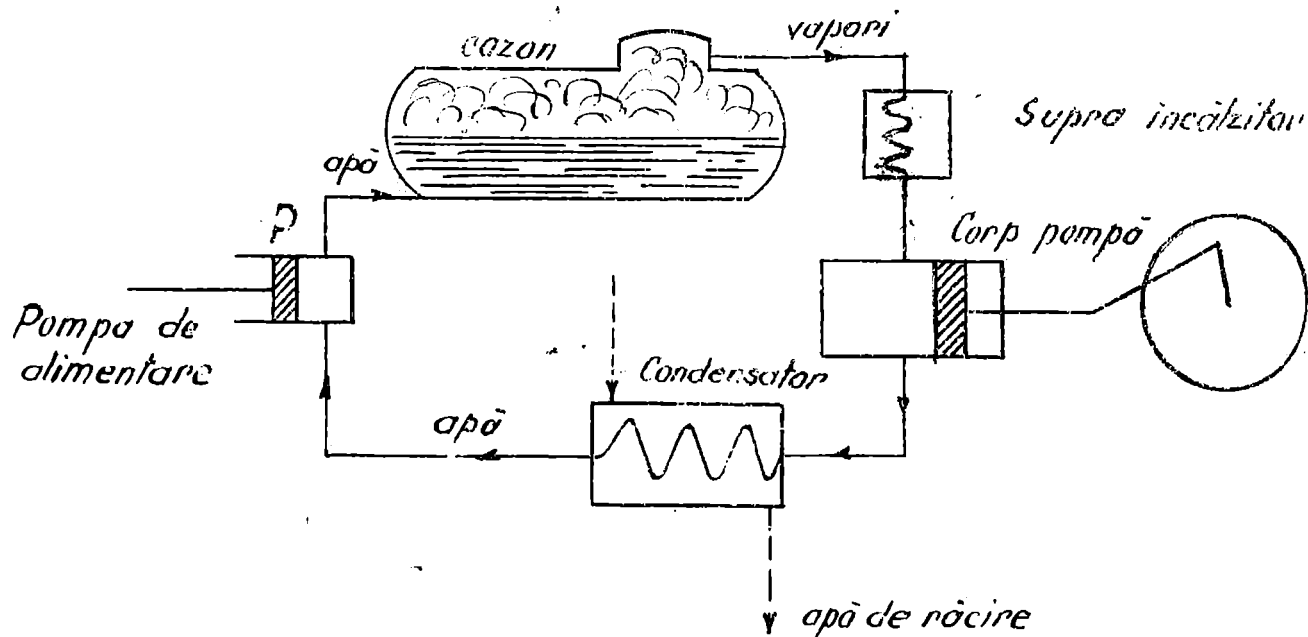


Fig. 42

Ciclul teoretic și ciclul real de funcționare al unei mașini cu vaporii (cu piston)

Intr-o reprezentare pe suprafața ciclului de transformare reprezintă lucrul efectuat de sistem (cap.VII. §8).

Putem deci găsi lucrul efectuat de vaporii unei mașini termice cu piston, dacă facem o diagramă în care abscisa

le să reprezinte volumul corpului de pompă, iar ordonatele, presiunea vaporilor pe fețele pistonului. Pistonul, în mersul său alternativ, manevrează dispozitivul (sertar sau supape) care permite să se facă admisiunea și evacuarea vaporilor din corpul de pompă la timpul voit. Figura (43) reprezintă ciclul teoretic de funcționare al mașinii cu vapori.

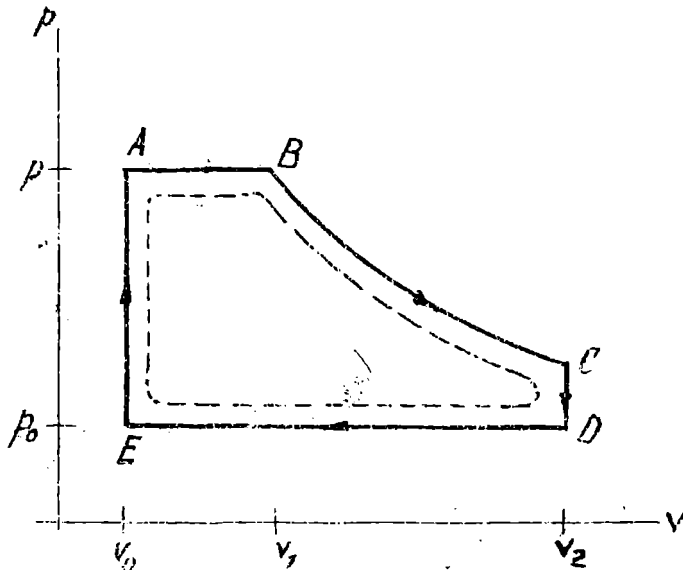


Fig. 43

Funcționarea al mașinii cu vapori. Punctul A corespunde la începutul admisiunii vaporilor în corpul de pompă. Pe porțiunea AB presiunea p a vaporilor împinge pistonul și camera corpului de pompă se mărește de la volumul v_0 la v_1 . Pe această porțiune AB a ciclului temperatura (t) vaporilor se menține constantă (temperatura vaporilor admiși).

În punctul B intrarea vaporilor în corpul de pompă încetează, prin închiderea orificiului de admisiune, dar pistonul este împins mai departe prin destinderea adiabatică a vaporilor după curba $(B.C.)$ și volumul se mărește pînă la v_2 , temperatura scade pînă la t' și presiunea pînă la p' . Punctul C corespunde la cursa maximă a pistonului; acum se deschide orificiul de evacuare al vaporilor în condensator, presiunea scade la p_0 și temperatura la t_0 , care sînt presiunea și temperatura condensatorului. Pistonul se întoarce împingînd vaporii în condensator, porțiunea DE a ciclului. Iar în E vaporii sînt împinși de pompa de alimentare în cazan la presiunea p ; punctul figurativ descrie linia EA a ciclului. Astfel vaporii au parcurs ciclul $A B C D E A$, efectuînd lucrul prin intermediul pistonului. Din A ciclul se repetă. Ciclul de funcționare astfel descris, este ciclul teoretic. Suprafața lui este proporțională cu lucrul (teoretic) efectuat de mașină. Ciclul real, figurat cu linie întreruptă, este situat în interiorul ciclului teoretic. Deschiderea și închiderea supapelor, nu este instantanee și nu se face exact în punctele indicate pe diagra-

ma teoretică. Din această cauză colțurile diagramei sînt rotunjite. Suprafața ciclului real este mai mică decît aceea a ciclului teoretic și ca urmare lucrul real făcut de piston este mai mic decît cel dat de ciclul teoretic.

Indicatorul, este un aparat care, adaptat la corpul de pompă, permite înscrierea automată a ciclului de transformare. Schema unui astfel de aparat este dată în figura (44)

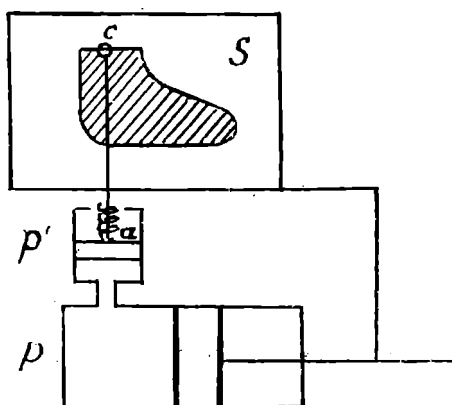


Fig.44

(Indicatorul lui Watt). Cum se vede pe figură suportul S pe care este fixată hîrtia pe care se înscrie ciclul este legat de coada pistonului și antrenat în mișcarea acestuia. Pe abscise creionul inscriptor C va înscrie linii proporționale cu volumul.

La corpul de pompă este înșurubat, normal la cursa pistonului un mic corp de pompă P' al cărui piston este menținut de un arc de oțel (a); mișcările verticale ale pistonului P' sînt proporționale cu presiunea din corpul de pompă astfel încît creionul C fixat de coada pistonului P' descrie pe hîrtie o curbă a cărei suprafață este proporțională cu lucrul efectuat de piston. Suprafața curbei indicatorului se măsoară fie pe hîrtie milimetrică fie cu ajutorul unui planimetru.

Valoarea unei mașini termice se măsoară prin coeficientul ei economic ρ (randament)

$$\rho = \frac{\bar{L} \text{ executat}}{\bar{L} \text{ dat}} \quad (2)$$

Lucrul dat, este dat mașinii sub formă de căldură

$\bar{L} \text{ dat} = J Q$. Din cantitatea de căldură Q dată mașinii numai o parte este transformată în lucru, căci vaporii mai aduc în condensator o cantitate de căldură Q', astfel că

$$\bar{L} \text{ executat} = J (Q - Q') \text{ și randamentul}$$

$$\rho = \frac{Q - Q'}{Q} \quad \text{sau} \quad \rho = 1 - \frac{Q'}{Q} \quad (2')$$

La multe mașini termice condensatorul lipsește, vaporii după ce au efectuat lucrul sînt evacuați direct în atmosferă; din această cauză, randamentul mașinii scade, cum vom vedea mai departe (§ 5)

Carnot a căutat să găsească condițiunile cele mai bune de funcționare a unei mașini termice, adică să găsească condițiunile pentru care o mașină termică are randamentul maxim.

3. Postulatul lui Carnot.

Ideea fundamentală a lui Carnot, cunoscută sub numele de postulatul Carnot, se enunță astfel :

O mașină termică nu poate produce lucru decît luînd căldură de la o sursă caldă și cedînd căldură unei surse reci.

Carnot a recunoscut astfel, cel dintîi, că o mașină termică nu ne poate da lucru decît dacă există între două organe ale mașinii o diferență de temperatură.

Plecînd de la postulatul Carnot, putem stabili concluziunea importantă că :

Toate mașinile reversibile, funcționînd între aceleași temperaturi, au același coeficient economic.

Să demonstrăm această propoziție :

Fie două mașini reversibile M și M' funcționînd cu două surse de căldură la temperaturile respective T și T'. Putem regula mersul celor două mașini astfel ca fiecare din ele să ia de la sursa caldă aceeași cantitate de căldură într-un timp determinat. La sfîrșul acestui interval de timp cele două mașini să fie în aceeași stare ca la începutul lui. Mașina M produce un lucru \mathcal{C} iar M' un lucru \mathcal{C}' (în același timp). Trebuie să arătăm că $\mathcal{C}' = \mathcal{C}$. Demonstrația se face prin reducerea la absurd :

Dacă \mathcal{C}' ar fi mai mare ca \mathcal{C} atunci ne-am putea servi de mașina M' pentru a face pe M să meargă în sens contrar, obținînd astfel un lucru $\mathcal{C}' - \mathcal{C} > 0$.

Remarcăm însă că mașina M, funcționând în sens contrar va ceda o cantitate de căldură Q sursei calde, pe când M' a absorbit de la sursa caldă aceeași cantitate de căldură Q pentru a funcționa în sens direct. Rezultă astfel că sursa caldă n-ar mai fi necesară pentru a face să meargă cele două mașini și pentru a obține lucrul $\delta' - \delta > 0$. Ori aceasta este în contradicție cu postulatul Carnot. Prin urmare δ' nu poate fi mai mare ca δ , trebuie ca $\delta' \leq \delta$. Inversând raționamentul pentru mașina M, care să miște în sens contrar pe M', găsim $\delta \leq \delta'$. De unde

$$\delta = \delta'$$

Dacă mașina M' nu ar fi reversibilă, ea ar duce sursei reci o cantitate de căldură Q_1' mai mare decât Q' , corespunzător mașinii reversibile, și prin urmare din

$$\rho = 1 - \frac{Q'}{Q} \quad \rho' = 1 - \frac{Q_1'}{Q} \quad \text{rezultă}$$

$$\rho' < \rho \text{ deoarece } \frac{Q_1'}{Q} > \frac{Q'}{Q}$$

Adică: coeficientul economic al mașinii nereversibile este mai mic decât acela al mașinii reversibile funcționând cu aceleași surse de căldură.

In rezumat: a) Toate mașinile termice reversibile funcționând cu aceleași surse de căldură (între aceleași temperaturi) au același coeficient economic și

b) Dintre toate mașinile, funcționând între aceleași temperaturi, mașinile reversibile au coeficientul economic maxim.

Postulatul Carnot și concluziile precedente a și b sînt forme diferite sub care se poate enunța principiul Carnot.

Principiul lui Carnot se justifică fie direct, prin experiențe, fie prin numeroasele consecințe deduse din acest principiu și cari de asemenea se verifică experimental. Carnot însuși a calculat coeficientul economic pentru diferite ma -

șini cu aburi, cu alcool, cu aer și a găsit că între aceleași temperaturi toate aceste mașini au același randament maxim. W.Thomson (1848) a extins aceste verificări la numeroase alte mașini termice.

4. Ciclul lui Carnot

Carnot a imaginat o mașină reversibilă care să funcționeze după un ciclu alcătuit din două izoterme RM și NP și două adiabatiche MN și PR (fig.45).

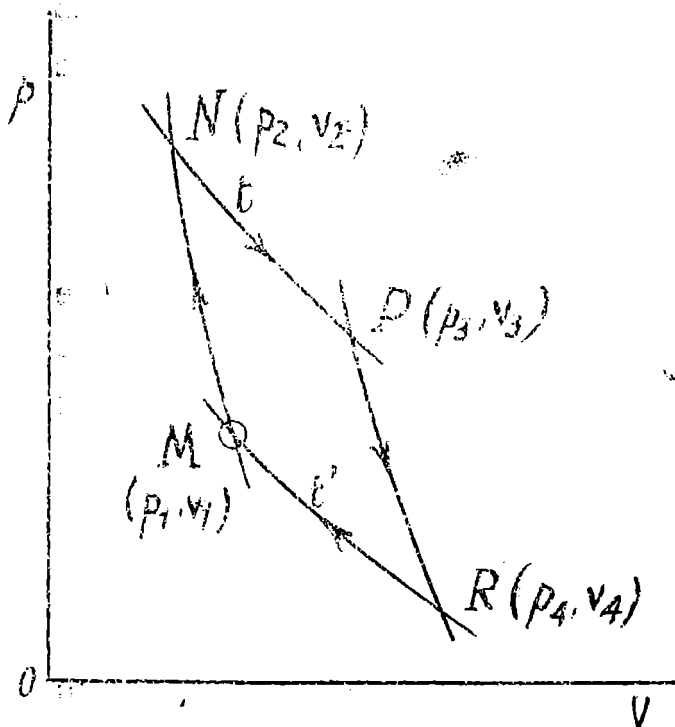


Fig. 45

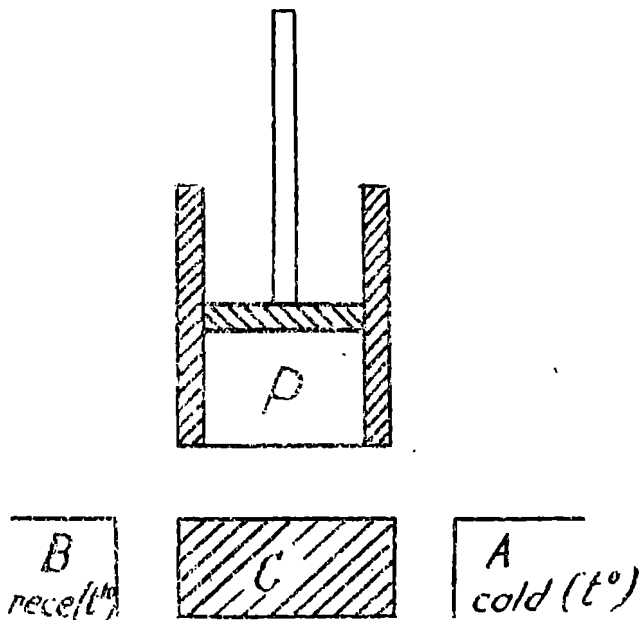


Fig. 46

Pentru a realiza experimental o transformare după ciclul Carnot să considerăm 1 g de gaz închis într-un corp de pompă P cu pereții și pistonul impermeabili la căldură, dar al cărui fund să fie din contra, permeabil. Mai considerăm 3 blocuri A, B, C pe care vom așeza succesiv, după dorința noastră, fundul pistonului (fig.46).

A este un bloc cald la temperatura t ; B un bloc rece la temperatura t' și C un bloc impermeabil pentru căldură.

1) Punctul figurativ inițial este în M, temperatura gazului t' . Așezăm corpul de pompă pe blocul impermeabil C și exercităm încet o presiune asupra gazului. Punctul figurativ descrie adiabatică MN. Ne oprim când temperatura a crescut pînă la t , în punctul N.

2) Transportăm corpul

de pompă pe blocul cald A și lăsăm gazul să se destindă izoterm la temperatura t . Ne oprim într-un punct arbitrar P.

3) Transportăm corpul de pompă pe blocul impermeabil C și lăsăm gazul să se destindă adiabatic de la P la R, răcindu-se pînă la t' .

4) În fine, punem corpul de pompă pe blocul rece B și exercităm încet o compresiune izotermă la t' , pînă revenim la punctul inițial M, închizînd ciclul Carnot.

Ciclul Carnot corespunde condițiilor de reversibilitate deoarece gazul suferă transformări foarte lente după izoterme și adiabatic trebind pe nesimțite de la o stare la alta.

Fie v_1, v_2, v_3, v_4 volumul unui gram de gaz în punctele M, N, P și R. Coeficientul economic depinde de cantitățile de căldură absorbite și degajate după formula (2). Pe adiabaticile MN și PR, $dQ = 0$ nu avem de considerat deci decît variația cantității de căldură pe izotermele NP și RM. Pentru izoterma NP gazul se destinde izoterm de la v_2 la v_3 și lucrul:

$$\gamma_{NP} = J Q = r T \text{ Log } \frac{v_3}{v_2} \quad \text{iar pe izoterma RM}$$

$$\gamma_{RM} = J Q' = r T' \text{ Log } \frac{v_4}{v_1}$$

Q și Q' au semne contrare, una din ele fiind absorbită, cealaltă degajată de sistem. Împărțind relațiile obținute, membru cu membru, obținem :

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T \text{ Log } \frac{v_3}{v_2}}{T' \text{ Log } \frac{v_4}{v_1}} \quad (3)$$

Pe de altă parte scriam relațiile :

$$\text{pentru adiabatica MN} \quad p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma$$

$$\text{pentru izoterma NP} \quad p_2 v_2 = p_3 v_3$$

$$\text{pentru adiabatica PR} \quad p_3 v_3^\gamma = p_4 v_4^\gamma$$

pentru izoterma RM $P_4 V_4 = P_1 V_1$

Inmulțind membru cu membru aceste 4 ecuații găsim

$$V_1 V_3 = V_2 V_4 \quad \text{sau} \quad \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

Inlocuind în (3) :

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T}{T'} \quad (4)$$

unde Q este căldura absorbită de gaz de la sursa caldă (t°), iar Q' aceea cedată sursei reci (t'°).

Formula (4), alăturată formulei (2) ne permite să exprimăm randamentul unei mașini termice reversibile în funcție de temperaturile T și T' :

$$\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T - T'}{T} \quad \text{de unde} \quad \rho = \frac{T - T'}{T}$$

5. Exemple numerice

Relația (5) ne permite să calculăm randamentul maxim al unei mașini cu vapori. De exemplu aburii din cazan supra-încălziți la 14 atm., au temperatura $194^\circ\text{C} = 467^\circ\text{K}$. Dacă mașina are condensator, vaporii sînt răciți pînă la $40^\circ\text{C} = 313^\circ\text{K}$. Aplicînd relația (5) :

$$\rho = \frac{467 - 313}{467} = 0,33$$

Adică, în cazul cel mai favorabil, numai o treime din cantitatea de căldură luată de la cazan ar putea fi transformată în lucru mecanic.

Dacă mașina cu aburi nu are condensator, atunci aburii sînt eliminați în atmosferă la temperatura de $104^\circ\text{C} = 377^\circ\text{K}$ și

$$\rho = \frac{467 - 377}{467} = 0,19$$

Lipsa condensatorului micșorează considerabil coeficientul economic al unei mașini cu vapori.

Coeficientul economic maxim, astfel calculat, este coeficientul economic teoretic al unei mașini reversibile. În realitate o mașină industrială e departe de a fi reversibilă.

Ciclul descris de vapori nu este exact un ciclu Carnot. Se mai produc numeroase pierderi de căldură. E de notat, mai ales, că noi am calculat randamentul după cantitatea de căldură luată de aburi de la cazan. Aceasta însă nu reprezintă decât 0,75 - 0,80 din puterea calorică a combustibilului. Dacă definim un randament industrial, care să fie raportul dintre lucrul mecanic obținut de la mașină și energia calorică a combustibilului; acest randament mult mai mic decât cel teoretic abia atinge la mașinile cu vapori obișnuite valoarea 0,1.

La motoarele cu explozie și la cele cu combustie internă (Diesel), la care arderea se face chiar în cilindrul corpului de pompă, gazele sînt utilizate la temperaturi mult mai înalte ca la mașinile cu vapori, randamentul e mai mare. La motoarele cu explozie de exemplu randamentul industrial e de ordinul $\eta_1 = 0,2$ iar la motoarele Diesel $\eta_1 = 0,35$.

6. Definiția temperaturilor termodinamice.

O aplicare imediată a formulei (4) a lui Carnot, este definirea unui raport de temperaturi prin raportul a două cantități de căldură

$$\frac{T}{T'} = \frac{Q}{Q'}$$

O mașină reversibilă funcționînd între sursele de căldură la temperaturile T și T' ne permite să obținem raportul acestor temperaturi prin raportul cantității de căldură Q , luată de la sursa caldă, la cantitatea de căldură Q' cedată sursei reci. Dînd o valoare arbitrară temperaturii T , temperatura T' e definită prin $T' = T \frac{Q'}{Q}$.

În loc de două surse de căldură, să luăm mai multe la temperaturile respective $T, T', T'' \dots T^n$. Imaginăm o serie de mașini reversibile funcționînd cu sursa la temperatura T , ca sursă caldă și cu sursele reci la temperaturile $T', T'', \dots T^n$. Aceste mașini vor lua cantitatea de căldură Q de la sursa caldă și vor ceda căldurile $Q', Q'', \dots Q^n$ surselor reci. Aplicînd formula (4) a lui Carnot :

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q'}{T'} = \frac{Q''}{T''} = \dots = \frac{Q^n}{T^n} \quad (6)$$

Relațiile (6) stabilesc o scară de temperaturi absolute definite prin cantitățile de căldură Q, Q', \dots, Q^n și o valoare arbitrară dată uneia din temperaturile T .

Pentru a stabili o corespondență între această scară termodinamică și scara termometrului normal cu gaz (scara absolută) alegem numerele pe care le atribuim temperaturii de topire a gheaței T_0 și de fierbere a apei T_{100} astfel ca diferența lor să fie $T_{100} - T_0 = 100^\circ$ ca și la scara centesimală. Această relație și cu relația

$$\frac{Q_{100}}{Q_0} = \frac{T_{100}}{T_0}$$

definesc pe T_{100} și T_0 căci raportul $\frac{Q_{100}}{Q_0}$ este constant același pentru orice mașină reversibilă.

Avem astfel un procedeu teoretic riguros pentru definirea temperaturilor, independent de natura substanțelor termometrice utilizate. Vom vedea mai departe cum procedăm pentru a arăta identitatea dintre temperaturile termodinamice și temperaturile absolute definite anterior cu ajutorul gazelor ideale.

7. Mașini frigorifice cu substanțe ușor lichefiabile.

Să facem ca o mașină termică reversibilă să meargă în sens invers dîndu-i din afară un lucru \mathcal{O} . Vaporii vor fi supuși la o transformare care îi face să parcurgă în sens invers ciclul Carnot. Mașina va lua căldura Q' de la sursa rece (t'°) și va ceda căldura Q sursei calde (t°). E astfel de mașină funcționează ca răcitor, coborînd tot mai mult temperatura sursei rece.

Lucrul \mathcal{O} dat de noi mașinii corespunde excesului de căldură ($Q - Q'$).

Efectul de răcire \mathcal{R} este măsurat de raportul

$$\mathcal{R} = \frac{Q'}{Q} = \frac{Q'}{Q + Q'} \quad \text{sau} \quad \mathcal{R} = \frac{T'}{T - T'}$$

Acest efect este cu atât mai mare cu cât diferența temperaturilor ($T - T'$) e mai mică; în practică el are o valoare cuprinsă între 3 și 7.

Se utilizează mai ales substanțele: NH_3 , SO_2 , CO_2 , CF_2Cl_2 (Difluordiclor metan, Frigen), CH_3Cl (Clorură de metil) $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ (diclortetrafluoritan) s.a. Toate aceste substanțe au o temperatură critică mai mare ca temperatura obișnuită și o presiune de lichefiere care, la temperatura de funcționare, se realizează ușor cu un compresor mișcat de un motor electric. O mașină frigorifică funcționează după schema dată de fig.47.

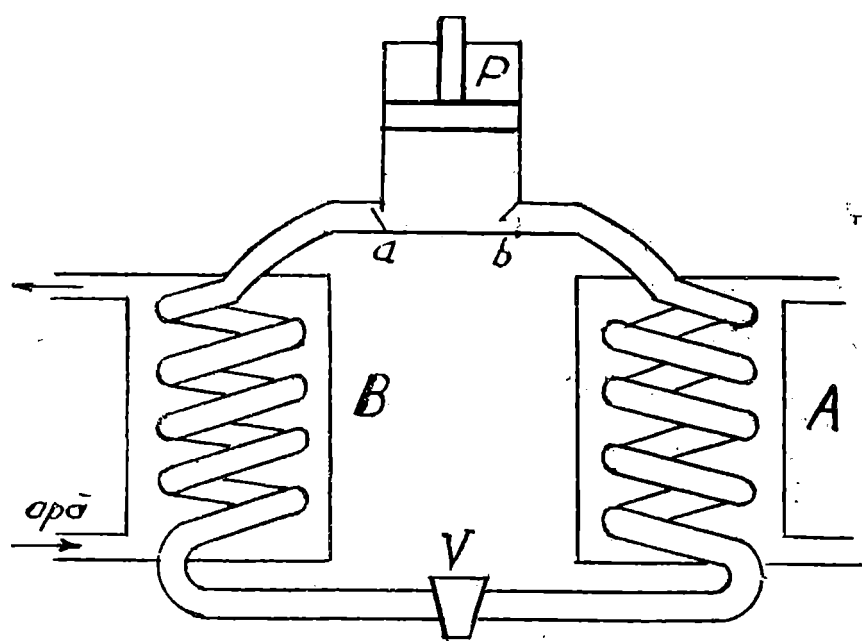


Fig.47

Când pistonul P al compresorului se ridică, supapa b se deschide (iar a se închide) și substanța din serpentinul A se vaporizează răcind compartimentul care se află. Pistonul coboară, supapa a se deschide (iar b se închide) și vaporii sînt compresati pînă la lichefiere în serpentinul B, cedînd

căldura lor de vaporizare apei curgătoare care răcește acest serpentin. Ventilul V se deschide la timp pentru a permite trecerea substanței lichide în A și ciclul începe de la capăt. În felul acesta se obține o răcire progresivă a compartimentului A. Funcționarea mașinii se întrerupe automat cînd temperatura scăzută din A a atins o anumită valoare.

7 bis. Perpetuum mobile de felul II

O mașină care să producă lucru mecanic utilizînd

căldura luată de la o singură sursă caldă (transformare non-termă) care s-ar răci în timpul funcționării mașinii, constituie un perpetuum mobile de felul II.

Observăm că o astfel de mașină nu contrazice primul principiu. În acest caz n-am avea energie creată din nimic, ca la perpetuum mobile de felul I, cînd dăm mașinii posibilitatea teoretică de a compensa pierderile de energie prin absorbția continuă de căldură de la sursa caldă. O astfel de mașină ar fi de o valoare industrială incalculabilă, căci aerul, pămîntul, apa mărilor constituie rezerve de căldură practic inepuizabile.

Principiul lui Carnot ne spune însă că o astfel de mașină perpetuă este imposibilă căci avem nevoie de două surse de căldură, la temperaturi diferite, pentru a putea face să meargă o mașină.

8. Generalizare

Concluziile principiului Carnot au fost stabilite plecînd de la mașinile termice. Putem însă observa că orice sistem termodinamic în sinul căruia există o diferență de temperaturi, ne va duce la concluzii analoge. În acest sistem se vor produce de exemplu variații de volum care implică un lucru contra presiunii atmosferice. Între acest lucru și cantitățile de căldură trecute de la partea caldă la cea rece a sistemului vor exista aceleași relațiuni ca și cele stabilite asupra mașinii cu vapori.

Din punct de vedere al teoriei putem spune că orice sistem termodinamic, care se transformă cu producerea de lucru mecanic, din cauza diferenței de temperaturi existînd între părțile sale, este o mașină termică. Astfel principiul Carnot este absolut general și se poate verifica la orice sistem termodinamic reversibil în care există diferențe de temperaturi și efectuare de lucru mecanic pe costul energiei calorifice.

Capitolul XIII

(Expresia matematică a principiului al II-lea al Termodinamicii)

9. Pentru o transformare reversibilă care se petrece după ciclul Carnot am găsit :

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q'}{T'} \quad \text{sau} \quad \frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T'} = 0 \quad (1)$$

Ne propunem să generalizăm această concluzie pentru orice transformare care se petrece după un ciclu reversibil.

Să arătăm mai întâi că din punct de vedere al lucrului \mathcal{O} și a cantității de căldură Q puse în joc, putem înlocui parcursul unui ciclu cu mai multe cicluri parțiale obținute din primul. Să înlocuim ciclul AMBNA din fig. 48 cu două cicluri parțiale AMNA și MBNM.

Din punct de vedere al lucrului mecanic înlocuirea este justificată prin faptul că lucrul este reprezentat prin suprafața ciclului întreg care este egală cu suma celor două cicluri parțiale.

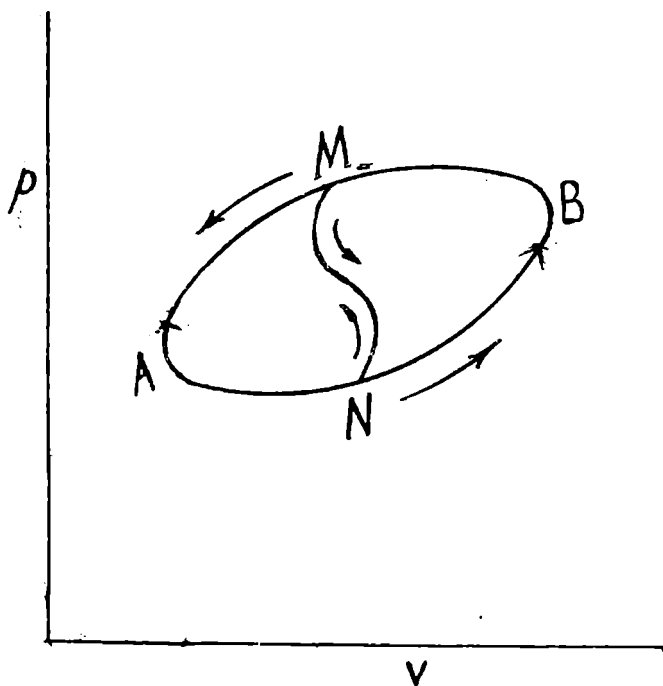


Fig. 48

În ce privește cantitatea de căldură, părțile componente ciclului total și ciclurilor parțiale (MAN și MBN) sînt echivalente corespunzînd la o transformare în același sens și pe același drum, iar suma cantităților de căldură corespunzătoare liniei MN este nulă, pentru că acest drum este parcurs de două ori în sens contrar.

Fiecare ciclu parțial poate fi împărțit la rîndul

lui în alte două și așa mai departe pînă separăm ciclul primitiv într-o infinitate de cicluri parțiale.

Să efectuăm acum această diviziune a ciclului

AMBA ducînd o rețea de adiabatice foarte apropiate a $a a'$, $b b'$, $c c'$. . . iar prin punctele $a, b, c, . . . a', b', c'$, unde adiabaticele taie conturul ciclului să ducem izotermele co-

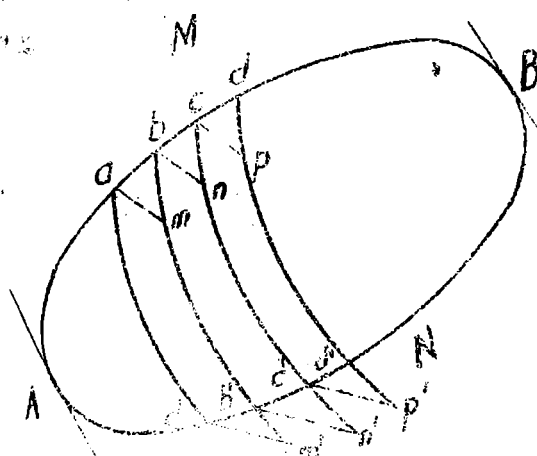


Fig. 49

respunzătoare a $m, b n, a' m', b' n',$ etc. În felul acesta am împărțit ciclul în o serie de cicluri Carnot infinit mici $a m m' a' a$, $b n n' b' b$ etc. (Fig. 49

Să arătăm că oricare din feliile $a b b' a' a$, mărginită de două adiabatice vecine, poate fi înlocuită cu ciclul Carnot co-

respunzător (fig. 50 .

În ce privește lucrul, ne-
glijăm pe acela corespunzător por-

țiunilor de felul $a b m a$ suprafa-
ța corespunzătoare, care ne dă va-
loarea acestui lucru, fiind un in-
finit mic de ord. II față de supra-
fața feliiei infinit mică $a b b' a' a$.
Odată admis acest lucru rezultă că
 dQ_1 , absorbit pe conturul ab este
egal cu dQ absorbit pe izoterma am .
Într-adevăr aplicînd primul princi-
piu la ciclul triunghiular $a b m a$ la
variația energiei interne $dU = 0$,
fiind că e vorba de o transformare
ciclică, $d\bar{O}$ este și el zero (ne-
glijat) astfel că relația generală
 $dU = (dQ_1 - dQ) + d\bar{O}$ ne dă $dQ_1 = dQ$.

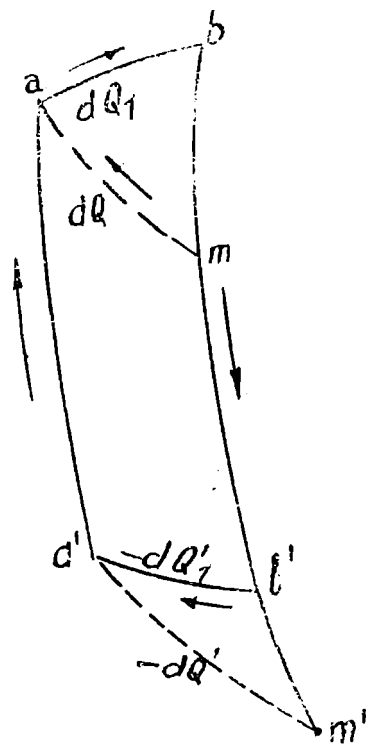


Fig. 50

La fel pentru ciclul $a' b' n' a'$ obținem $dQ'_1 = dQ'$.

Astfel că putem înlocui felia $a b b' a' a$ cu ciclul Carnot co-
respunzător, căci lucrul și cantitatea de căldură sînt aceleași.

Scrind acum relația lui Carnot pentru ciclul Carnot a m m' a' a obținem

$$\frac{dQ}{T} - \frac{dQ'}{T'} = 0 \quad (2)$$

unde T este temperatura izotermei calde a m, iar T' temperatura izotermei reci a' m'.

Făcînd aceeași operație pentru toate ciclurile Carnot infinit mici, în care am divizat ciclul de transformare și însumînd relațiile de forma (2) găsim :

$$\int_{AMB} \frac{dQ}{T} - \int_{BNA} \frac{dQ'}{T'} = 0 \quad (3) \text{ pe care o putem scrie și}$$

$$\int_{(AMBNA)} \frac{dQ}{T} = 0 \quad (4)$$

dacă facem convenția ca dQ să însemne, pentru fiecare izotermă cantitatea de căldură luată cu semnul corespunzător. Integrala (4) este așadar o sumă de termeni alternativ pozitivi și negativi, ea poartă numele de ecuația lui Clausius.

Ecuația lui Clausius, scrisă sub forma (3) ne arată că pentru un ciclu reversibil, mergînd de la A la B pe drumul AMB sau pe drumul ANB expresiunea $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ are aceeași va-

loare. Această sumă este o expresie independentă de drumul pe care se face transformarea reversibilă de la A la B. Prin urmare (Cap.VII, §10) $\frac{dQ}{T}$ este o diferențială totală exactă. Fie dS valoarea ei,

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{și} \quad \int_{(ANBNA)} \frac{dQ}{T} - S = 0 \quad (5)$$

Dacă transformarea reversibilă nu ar fi ciclică, adică ar avea starea inițială A și cea finală B, atunci vom scrie :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 \quad (6)$$

unde S_1 și S_2 , sînt valorile lui S în A și B .

Am văzut (Cap.VII, §10), că dQ se poate exprima în funcție de două oricare dintre variabilele p, v, t . Fie p și v variabilele alese

$$dS = \frac{dQ}{T} = A dp + B dv$$

Ca și la principiul echivalenței vom scrie acum că dS este diferențială totală :

$$\boxed{\frac{\partial A}{\partial v} = \frac{\partial B}{\partial p}} \quad (7)$$

Expresiune analogă cu aceea obținută pentru primul principiu

În rezumat :

a) Pentru o transformare reversibilă expresia $\frac{dQ}{T} = dS$ este o diferențială totală exactă sau

b) Pentru o transformare reversibilă integrala $\int_A^B \frac{dQ}{T}$

depinde numai de starea inițială și de cea finală a sistemului, sînt două forme sub care se poate exprima matematic principiul Carnot.

10. Entropia.

Expresiunea $S = \int \frac{dQ}{T}$ a fost numită de Clausius entropie (de la cuvîntul grecesc *tropi* = transformare). Utilizînd această denumire principiul lui Carnot se poate exprima astfel :

Pentru un ciclu reversibil entropia este zero.

Putem observa că pe liniile adiabatice $dQ = 0, \frac{dQ}{T} = dS = 0$, adică $S = \text{const.}$ În lungul unei adiabatice entropian păstrează o valoare constantă (linii izentropice).

11. Transformări nereversibile.

Pentru o transformare nereversibilă am văzut (§ 2) că randamentul este mai mic decît cel teoretic calculat pen-

tru mașini reversibile adică :

$$1 - \frac{Q'}{Q} < 1 - \frac{T'}{T} \quad \text{adică} \quad - \frac{Q'}{Q} < - \frac{T'}{T}$$

De unde $\frac{Q'}{Q} > \frac{T'}{T}$ și $\frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T'} < 0$

Pentru un ciclu nereversibil deci $\int \frac{dQ}{T} < 0$ (8)

Pentru o transformare deschisă ecuația (6) devine

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} < (S_2 - S_1) \quad \text{sau} \quad \int_A^B \frac{dQ}{T} - (S_2 - S_1) < 0 \quad (9)$$

Relațiunile (8) și (9) se aplică în general la transformările reale care sînt nereversibile.

12. Sistem izolat termic.

Pentru un sistem izolat termic de mediul exterior o transformare oarecare (adică deschisă și nereversibilă) va avea ca efect o creștere a entropiei.

În adevăr sistemul fiind izolat termic toți termenii $\frac{dQ}{T}$ sînt nuli ($dQ = 0$) și expresiunea (9) devine :

$$- (S_2 - S_1) < 0 \quad \text{sau} \quad S_2 - S_1 > 0 \quad (10)$$

Transformările reale care se petrec spontan în natură sînt transformări nereversibile astfel că putem spune: Entropia unui sistem real, izolat, în transformare, trebuie să crească.

Această creștere a entropiei se face în dauna energiei potențiale a sistemului și tinde către un maxim. Cînd acest maxim a fost atins orice transformare mai departe a sistemului este imposibilă. Din punct de vedere termodinamic sistemul a devenit inert.

Principiul lui Carnot ne indică astfel sensul în care se face o transformare și limita acestei transformări, indică deci evoluția sistemului.

Se spune de aceea că principiul Carnot este un principiu de evoluție pe cînd primul principiu este un prin-

cipiu de conservare.

Extrapolări nejustificate ale celui de al
2-lea principiu al termodinamicii.

Unii fizicieni (Clausius ș.a.) au afirmat extinderea celui de al doilea principiu la întregul Univers. Considerând Universul ca un sistem izolat, ei au dedus că entropia Universului crește continuu și tinde către un maximum.

Cînd acest maximum ar fi atins energia potențială a Universului va fi scăzută pînă la zero ; nici o transformare nu va mai fi posibilă și Universul va fi atins stare de repaus definitiv (Moartea Universului).

Această generalizare nu este justificată căci toate concluziile stabilite în termodinamică se aplică la sisteme finite, pe care le-am studiat în laborator și în general pe pămînt, pe cînd Universul este nelimitat și ca urmare numai parțial cunoscut. Este o greșală să extrapolăm legile deduse din observarea fenomenelor energetice care se petrec într-un cadru foarte restrîns (față de Univers) la regiuni nelimitate ale spațiului cereșe unde se desfășoară, la scară uriașă, fenomene energetice care nu ne sînt încă destul de cunoscute.

13. Exemple numerice pentru calculul variației entropiei.

Fenomenele de topire la presiune constantă și de vaporizare în vas închis pot fi considerate ca fiind reversibile (Cap. I § 22); astfel că le putem calcula variația entropiei după ecuația (6).

Topirea. Fie de exemplu un atom g de mercur (200 g) la temperatura de topire - $39^{\circ}\text{C} = 234,2^{\circ}\text{K}$. Căldura latentă de topire este 2,8 cal. și pentru un atom gram $2,8 \times 200 = 560$ cal. Relația (6) devine :

$$S_{\text{lichid}} - S_{\text{solid}} = \frac{560}{234,2} = 2,39 \text{ cal/grad.}$$

Vaporizarea

Fie de exemplu eterul etilic a cărui temperatură de fierbere sub presiunea normală este $34,5^{\circ}\text{C} = 307,7^{\circ}\text{K}$. Căldura de vaporizare a unei molecule gram de eter (74 g) este $M L = 6500 \text{ cal}$.

$$S_{\text{vap}} - S_1 = \frac{6500}{307,7} = 21,1 \text{ cal/grad.}$$

Repetind același calcul pentru alte substanțe organice găsim : pentru benzen $S_2 - S_1 = 21$; pentru cloroform $S_2 - S_1 = 21,5$; pentru toluen $S_2 - S_1 = 21 \text{ cal}$. Această constantă a variației entropiei la vaporizare, adică :

$$\frac{ML}{T} = \text{Const.} \quad (11)$$

e cunoscută sub numele de regula lui Trouton. Regula lui Trouton nu este generală

14. Diagrame entropice

W. Gibbs a introdus reprezentarea grafică în coordonatele T și S (fig.51). Fie MN linia reprezentativă a unei

transformări reversibile. Aria mM^*Nnm reprezintă cantitatea de căldură Q absorbită de sistem. În adevăr suprafața elementară, hașurată are ca valoare

$T dS = dQ$ astfel că integrând de la MN obținem

$$\int_M^N T dS = Q_M^N$$

Pe o diagramă entropică izotermele sînt drepte paralele cu axa OS , iar adiabaticele drepte paralele cu OT . Ciclul Carnot este un dreptunghi.

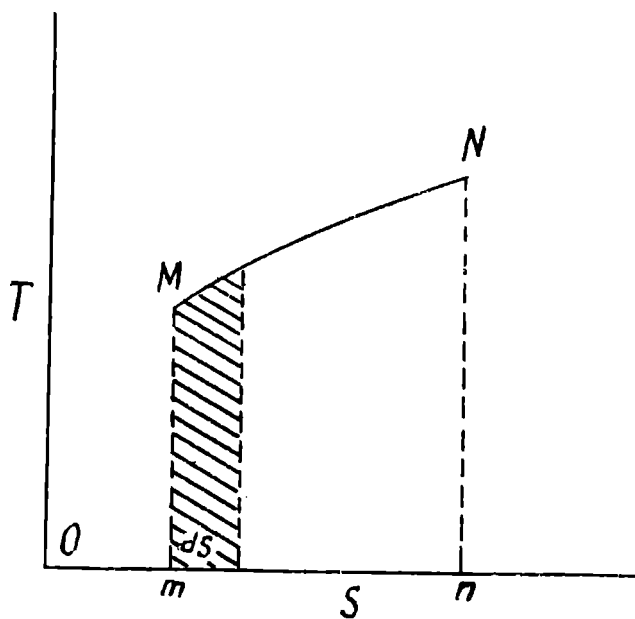


Fig. 51

Intr-adevăr pentru o adiabatică $dQ = 0$, Q este constant și deci entropia $S = \int \frac{dQ}{T}$ este constantă; astfel că adiabaticele sînt și linii izentropice. Ciclul Carnot e reprezentat de un dreptunghi PMNR cu laturile paralele cu axele de coordonate. (fig. 52)

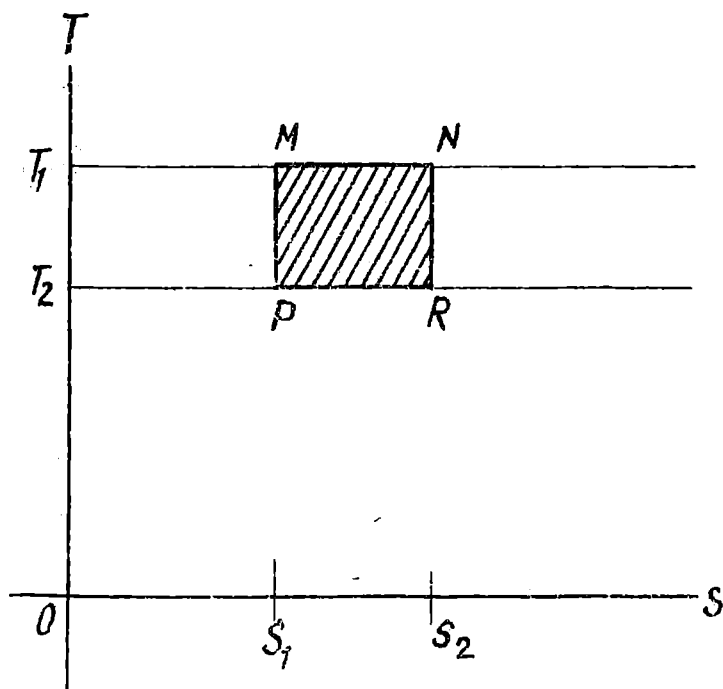


Fig. 52

Pe diagrama entropică căldura transformată în lucru (Q'') este reprezentată de aria PMNRP iar cantitatea totală de căldură luată de la sursa caldă (Q) de aria $S_1 MN S_2 S_1$, coeficientul economic al transformării este $\rho = \frac{Q''}{Q}$ însă

$$Q'' = \text{aria PMNRP} = PR \times PM = (S_2 - S_1)(T_1 - T_2)$$

$$Q = \text{aria } S_1 M N S_2 S_1 = (S_2 - S_1)T_1, \text{ deci } \rho = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Interpretarea statistică a entropiei

În Capit. VI, am rezumat unele concluzii ale teoriei cinetice a gazelor. După această teorie, proprietățile macroscopice, măsurabile, ale unui gaz ca: presiunea, temperatura, căldurile specifice, etc. sînt efectele medii ale acțiunii unui număr foarte mare de molecule. Pentru a calcula aceste efecte medii recurgem la regulile calculului probabilităților și obținem astfel interpretarea statistică a presiunii, a temperaturii, etc. adică a stării gazului.

Intr-un moment dat starea gazului e determinată de poziția fiecărei molecule față de celelalte și de mărimea și direcția vitezei moleculei (adică de vectorul viteză). Temperatura și presiunea rămînd constante, starea (macroscopică) a

gazului rămâne aceeași, deși în fiecare moment parametrii moleculari (poziția moleculei și vectorul viteză) variază pentru fiecare moleculă. De aci urmează că o anumită stare a gazului poate fi realizată în foarte multe feluri de distribuire a parametrilor asupra moleculelor. Un anumit fel de distribuire a parametrilor moleculari a fost numit de Boltzman o complexiune.

Cu această denumire putem zice că o anumită stare a unui gaz poate fi realizată printr-un număr foarte mare de complexiuni diferite.

O anumită stare a gazului se realizează cu atât mai ușor cu cât numărul de complexiuni e mai mare. Acest număr de complexiuni îl înseamnă Boltzman cu W și-l numește "probabilitatea termodinamică de realizare a unei stări".

După termodinamica clasică un gaz formînd un sistem izolat evoluează într-un anumit sens astfel că stările succesive pe care le ia să arate o creștere continuă a entropiei.

Din punct de vedere statistic vom zice însă că gazul evoluează spre starea care reprezintă cel mai mare număr de complexiuni, adică spre starea care reprezintă cea mai mare probabilitate termodinamică. În felul acesta putem stabili o legătură între entropia gazului pentru o anumită stare și probabilitatea de realizare a acestei stări.

Adică putem considera entropia S ca o funcție de probabilitatea W :

$$S = f (W)$$

Boltzmann a demonstrat că această funcție este :

$$(a) \quad S = k \log W$$

unde k este constanta lui Boltzmann ($\frac{R}{N}$)

Această relație este așadar stabilită luînd în considerare un număr foarte mare de molecule. Privit sub această formă statistică principiul al 2-lea al termodinamicii nu se va aplica la sistemele constituite dintr-un număr prea mic de molecule. Așa de exemplu se admite că mișcarea browniană nu poate fi interpretată cu ajutorul principiului al 2-lea.

Relația lui Boltzman (a) este generală și putem spune că pentru orice sistem termodinamic, entropia unei anumite stări depinde de probabilitatea ei de realizare. Evoluția sistemului se face întotdeauna către starea cea mai probabilă.

Capitolul XIV

15. Transformări izoterme reversibile.

Adesea în termodinamică avem de considerat procese izoterme reversibile. Pentru astfel de transformări putem arăta că și Q depinde și ele, ca și U și S , numai de starea inițială și de cea finală, adică au caracterul de mărimi potențiale

Fie o astfel de transformare izotermă, elementară, care readuce sistemul la starea inițială, astfel că $dU = 0$. Primul principiu se scrie deci

$$dQ + d\bar{\zeta} = 0 \quad (1) \quad \text{sau}$$

$$\frac{dQ}{T} + \frac{d\bar{\zeta}}{T} = 0 \quad (2) \quad \text{când } T \text{ este constant.}$$

Dar $dS = \frac{dQ}{T}$ este o diferențială totală exactă, rezultă același lucru pentru dQ , T fiind constant, și infine din (1) același lucru pentru $d\bar{\zeta}$. Adică Q și $\bar{\zeta}$ depind numai de starea inițială și de cea finală.

Ca și pentru mărimile U și S , valoarea lui $\bar{\zeta}$ pentru o transformare de la starea 1 la starea 2 este dată de diferența $F_2 - F_1$ a unei funcțiuni F care ia valori bine determinate pentru fiecare stare a sistemului astfel că :

$$\bar{\zeta}_1^2 = F_2 - F_1$$

Lucrul făcut de sistem se face pe costul scăderii funcțiunii F care se numește energia liberă ($+ p dv = - dF$).

Utilizând expresia lui Clausius $dQ = T dS$ putem scrie primul principiu pentru o transformare izotermă reversibilă :

$$dU = T dS + dF \quad \text{sau } dU - T dS = dF \quad (3)$$

și pentru o transformare finită de la 1 \rightarrow 2

$$U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1) = F_2 - F_1$$

care se mai scrie frecvent și astfel :

$$U - TS = F \quad (4)$$

Expresiunea $U - F$ care ne dă valoarea cantității de căldură pusă în joc de sistem ($TS = Q$) se numește și energie legată.

16. Relațiile lui Gibbs - Helmholtz

Ne dăm o legătură între variația energiei interne U și energia liberă în cazul unor transformări izoterme și reversibile.

Considerăm un sistem definit prin temperatura și volumul său și-l supunem la o transformare izotermă și reversibilă. Într-o reprezentare Clapeyron (p, v) transformarea se face după o izotermă $M N$ de la starea 1 la starea 2. Sistemul suferă o variație de volum ($v_2 - v_1$) și efectuează un lucru în exterior pe contul scăderii energiei libere F (fig.53)

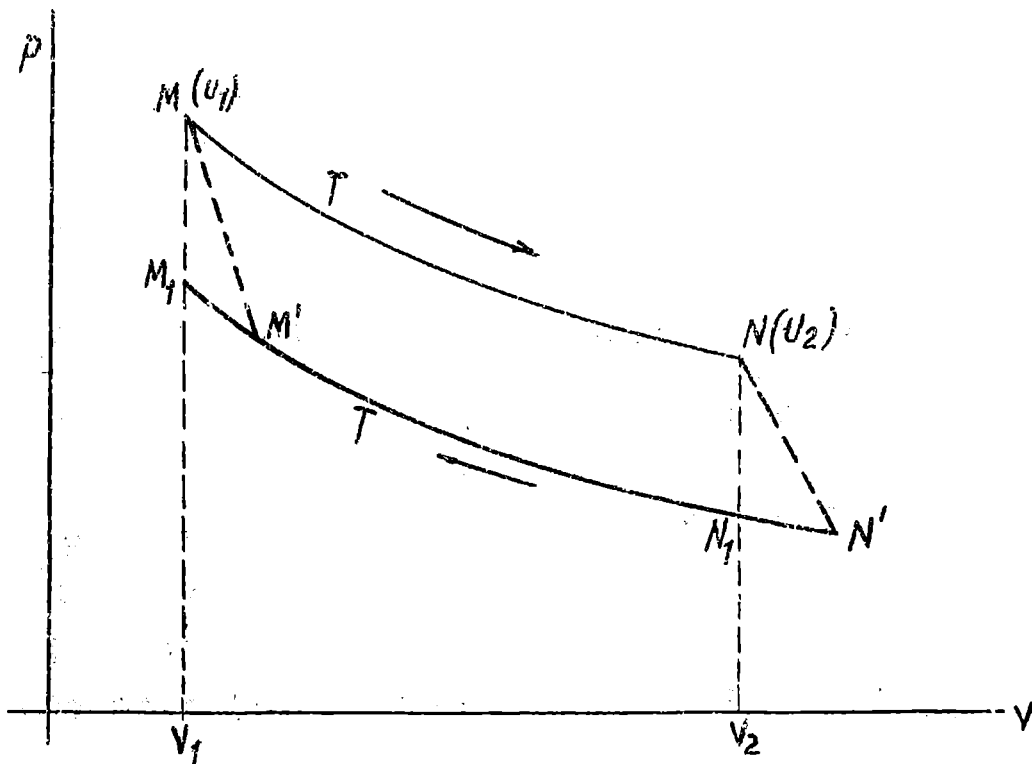


Fig.53

Să considerăm acum o transformare izotermă reversibilă al cărei ciclu de transformare să se petreacă după două izoterme infinit apropiate T și T' astfel ca $T - T' = dt$. Dacă în punctele ce reprezintă starea inițială și cea finală adiabaticele corespunzătoare, MM' și NN' , putem înlocui ciclul de transformare cu un ciclu Carnot $M N N' M' M$. Randamentul ciclului Carnot :

$$\beta = \frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T - T'}{T} \quad \text{devine în acest caz :}$$

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dT}{T} \quad (5)$$

dQ este căldura utilizată de sistem pentru a face lucrul $d\delta$ pe care, după cele spuse în § precedent îl considerăm efectuat pe contul scăderii energiei libere $d\delta = -dF$, înlocuim în (5) $dQ = d\delta = -dF$:

$$\frac{-dF}{Q} = \frac{dT}{T} \quad \text{de unde :}$$

$$Q = -T \frac{dF}{dT}$$

Introducând această valoare în locul lui TS din (4) găsim :

$$U = F - T \frac{dF}{dT} \quad (6)$$

Observând că izotermele ciclului de transformare pe care l-am considerat sînt foarte apropiate, putem spune că trecerea de la o izotermă la alta s-a făcut sub volum constant. Scoatem aceasta în evidență scriind relația (6) sub forma

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}_v \right) \quad (7)$$

care e cunoscută sub numele de prima relație a lui Gibbs - Helmholtz. Ea are numeroase aplicări în termodinamică și în termochimie. În rel. (7) U și F reprezintă variațiile energiei interne și a energiei libere conform notațiilor din § precedent.

O relație asemănătoare se poate stabili dacă definim sistemul prin presiunea și temperatura sa. Pe reprezentarea grafică, trecerea de la temperatura T la $T-dt$ se face sub presiune constantă. În relația (6) în loc de U (U_v) vom pune U_p :

$$U_p = U_v + p.v$$

Valoarea lucrului efectuat nu va mai fi dată de funcțiunea F ci de funcția :

$$\phi = F + pv$$

fiindcă de astă dată trebuie să ținem seama și de lucrul pv corespunzător variației de volum. Relația obținută se va scrie

$$u + pv = F + pv - T \frac{d(F + pv)}{dT}$$

$$u + pv = \phi - T \frac{d\phi}{dT} \quad \text{sau}$$

$$U_p = \phi - T \frac{d\phi}{dT}$$

$$U_p = \phi - T \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_p$$

Care este a doua relație a lui Gibbs Helmholtz. ϕ este funcția caracteristică numită potențial termodinamic. (vezi Cap. XVII § 6).

Capitolul XV

(Postulatul lui Nernst).

17. Să considerăm o transformare reversibilă cu starea inițială la zero absolut și starea finală la T^0 . Ecuația lui Clausius Cap. XIII, ec. (6) se va scrie

$$\int_0^T \frac{dQ}{T} = S_T - S_0 \quad \text{sau} \quad S_T = \int_0^T \frac{dQ}{T} + S_0 \quad (1)$$

Din cele spuse pînă acum nu putem calcula valoarea absolută a entropiei la temperatura T căci nu cunoaștem valoarea ei S_0 la zero absolut. Calculele arătate în Cap. XIII, §13 se raportează numai la variația entropiei între două stări ale sistemului.

Postulatul lui Nernst (1905) constă în a atribui lui S_0 valoarea zero; el se enunță astfel :

Entropia corpurilor condensate (solide și lichide) și omogene din punct de vedere chimic, este nulă la zero absolut.

18. cea mai importantă aplicare a postulatului lui Nernst este calculul valorii absolute a entropiei unei substanțe pentru o temperatură determinată T .

Imaginăm un proces reversibil care să aducă substanța de la zero absolut la temperatura T ; mai admitem că transformarea se face la presiune constantă. În acest caz folosim pentru $dQ = C_p dt$ și relația (1) devine, fiindcă $S_0 = 0$

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dt}{T} \quad (2)$$

Pentru a efectua această sumă e de ajuns să cunoaștem variația lui C_p cu temperatura, adică funcțiunea $C_p = f(T)$. Dacă avem curba corespunzătoare putem efectua și o integrare grafică. Observind că expresiunea de sub semnul sumă se poate scrie $C_p \cdot d \cdot \text{Log } T$. Deci, dacă facem o reprezentare grafică în coordonatele C_p și $\text{Log } T$, ca în fig. 54 atunci aria elementară, hașurată, are ca valoare $C_p \cdot d \cdot \text{Log } T$ adică $C_p \cdot \frac{dt}{T}$, iar suma

$\int_0^T C_p \cdot \frac{dt}{T}$ e reprezentată prin aria A . Pentru un calcul

mai comod reprezentarea se face cu logaritmi reciproci și în acest caz, fiindcă $\text{Log. } a = 2,3 \log. a$, vom înmulți aria A cu 2,3 astfel că $S_t = A \cdot 2,3$. Producind astfel de exemplu pentru grafit găsim la temperatura de $25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}$:

$$S_{298} = 1,3 \text{ cal.}$$

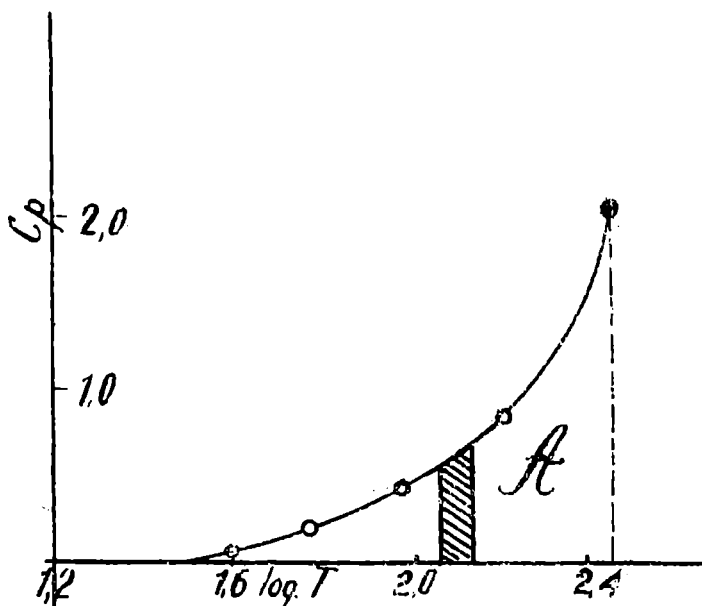


Fig. 54

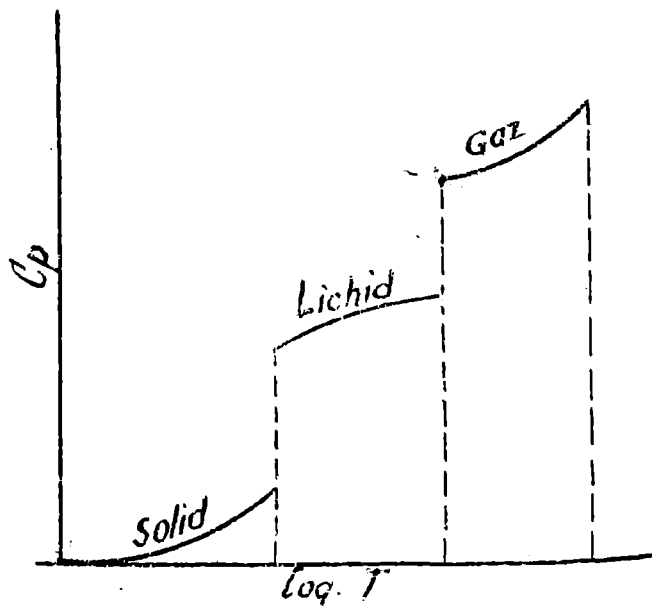


Fig. 55

În același fel procedăm în cazul gazelor avînd grijă ca presiunea la care e menținut gazul să fie suficientă pentru a-l lichefia și apoi a-l solidifica cînd scade temperatura. Vom obține o curbă discontinuă, ca cea din fig. 55 și calculul se face prin metoda indicată. În tabelul care urmează sînt date valorile entropiei pentru $25^{\circ}\text{C} = 298^{\circ}\text{K}$, la presiunea atmosferică, în calorii/grad, pentru cîteva substanțe.

gaze	S_{298} cal/grad	solide	S_{298} cal/grad
H_2	31,23	C(diamant)	0,59
N_2	45,79	C(grafit)	1,36
O_2	49,03	Ag	10,2
CO_2	51,09	P(fosfor alb)	10,6
Cl_2	53,31	Na	12,2
CH_4	44,6	Hg(lichid)	18,5

Am văzut (Cap. XI, § 32) că în cazul reacțiilor chimice, variația energiei interne (U) măsoară efectul termic ($\bar{Q} + Q$). Dacă lucrul exterior e neglijabil (reacții sub volum constant), variația energiei interne măsoară căldura de reacție ($U = Q_v$). Cunoșcînd entropia substanțelor putem, cu ajutorul relației $U - TS = F$ să calculăm energia liberă a unei reacții numai prin determinarea căldurii de reacție (U).

19. Funcțiunile U, F și S caracterizează starea unui sistem și cunoașterea lor ne permite să deducem sensul transformărilor ce le poate suferi sistemul. Rolul lor în studiul echilibrelor fizice și chimice este fundamental. Cele două principii ale termodinamicii ne permit să cunoaștem aceste funcțiuni numai cu aproximație de o constantă (adică numai variația lor) și numai postulatul lui Nernst ne permite să atribuim o valoare determinată constantelor de integrare, cum am văzut pentru entropie.

Pînă să aibă generalitatea celor două principii ale termodinamicii, postulatul lui Nernst poate fi privit ca o completare a principiului al II-lea și aplicarea este foarte folositoare mai ales în termochimie.

P A R T E A a IV-a

Relatii Generale deduse din cele 2 principii.

Cap. XVI

Ecuatiile lui Clapeyron .

Fie o transformare reversibilă pentru care luăm ca variabile independente v și T . Expresiunea cantității elementare de căldură este (Cap. VIII).

$$dQ = c_v dt + l dv$$

Scriem principiul echivalenței:

$$dU = dQ - p dv = c_v dT + (l - p) dv$$

și exprimăm faptul că dU este diferențială totală exactă:

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial (l-p)}{\partial T} \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (1)$$

Principiul Carnot ne dă:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{c_v}{T} dT + \frac{l}{T} dv$$

scriind că și dS este diferențială totală exactă :

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = \frac{\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v \cdot T - l}{T^2} \quad \text{sau}$$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v - \frac{l}{T} \quad (2)$$

Ecuatiile (1) și (2) ne dau :

$$\boxed{l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v} \quad (3)$$

cunoscută sub numele de prima ecuație a lui Clapeyron

2. Considerăm acum aceeași transformare reversibilă, dar luăm ca variabile independente p și T . Vom utiliza pentru dQ expresia

$$dQ = c_p dT + h dp$$

Procedând la fel ca în § precedent și folosind expresia lui dv în funcție de p și T :

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial T} dT \quad \text{pentru a exprima totul în}$$

funcție de variabilele p și T , obținem :

$$h = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

care este a doua ecuație a lui Clapeyron.

Prima și a doua ecuație a lui Clapeyron ne dau căldura de dilatare l și pe cea de compresiune h în funcție de derivatele $\frac{\partial p}{\partial T}$ și $\frac{\partial v}{\partial T}$.

Ele sînt valabile pentru orice sistem omogen supus la transformări reversibile și au numeroase aplicațiuni.

Pentru aplicațiile numerice nu vom uita că l și h sînt cantități de căldură și prin urmare, dacă celelalte cantități din formulă sînt exprimate în unități mecanice, trebuie să înmulțim pe l și h cu echivalentul mecanic al caloriei.

Prima și a doua ecuație a lui Clapeyron sînt foarte importante. Prima ecuație (3) are aplicațiuni la determinarea identității temperaturilor termodinamice cu cele absolute, la studiul vaporizării, fuziunii, sublimării, transformărilor polimorfice, la soluții.

A doua ecuație (4) se aplică mai ales la studiul comprimării unui fluid omogen, la tracțiunea unui fir metalic, la compresiunea unei bare omogene, la studiul efectului Joule-Thomson, la calcularea efectului magneto-caloric ș.a.

3. Legătura între temperaturile absolute și cele termodinamice.

Exemplu de aplicare a primei ecuații a lui Clapeyron.

Am arătat (Cap. XII, § 6) că principiul Carnot ne conduce la stabilirea unei scări termodinamice de temperaturi; raportul a două temperaturi fiind măsurat prin raportul a două cantități de căldură.

Ne propunem să arătăm că temperaturile termodinamice astfel definite sînt identice cu temperaturile absolute defini-

te cu ajutorul gazelor ideale. Pentru a evita confuziile vom nota acum temperaturile termodinamice cu θ iar cele absolute cu T .

Măsurînd temperaturile absolute cu termometrul normal cu gaz, pentru unul din punctele fixe ale acestei scări (de ex pentru 0°C) luăm un număr care să exprime temperatura termodinamică θ ; pentru orice alt punct al scării normale vom avea:

$$\theta = \mathcal{L}(T) \quad (5)$$

Proprietățile gazelor ideale ne dau:

$$pv = rT \quad (6) \quad \text{și} \quad \ell = p \quad (7) \quad (\text{Cap. VIII, § 18}).$$

Scriem I-a ecuație a lui Clapeyron utilizînd temperatura termodinamică θ , deoarece această ecuație a fost dedusă aplicînd și principiul Carnot.

$$\ell = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} \quad \text{sau} \quad p = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} \quad (8)$$

Din ecuația (6) obținem

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{r}{v} \frac{\partial T}{\partial \theta} \quad (9)$$

Observăm că θ fiind funcție numai de T , ecuația (5):

$$\frac{\partial T}{\partial \theta} = \frac{dT}{d\theta}$$

Astfel că ecuația (9) devine, utilizînd și valoarea lui $\frac{\partial p}{\partial \theta}$ din (8);

$$\frac{p}{\theta} = \frac{r}{v} \frac{dT}{d\theta}, \quad \text{observînd că} \quad \frac{r}{pv} = \frac{1}{T}$$

și separînd variabilele găsim:

$$\frac{d\theta}{\theta} = \frac{dT}{T} \quad (10)$$

Integrînd această ecuație de la $\theta_0 \rightarrow \theta$ $T_0 \rightarrow T$:

$$\text{Log} \frac{\theta}{\theta_0} = \text{Log} \frac{T}{T_0} \quad \text{adică} \quad \frac{\theta}{\theta_0} = \frac{T}{T_0} \quad (11)$$

T_0 și θ_0 sînt constante de integrare. Dacă luăm pentru $T_0 = 273,2^{\circ}\text{C}$ și pentru θ_0 , pe care am spus că-l alegem arbitrar, aceeași valoare, rezultă din (11)

$$\theta = T \quad (12)$$

Adică : temperaturile termodinamice sînt identice cu acele absolute măsurate cu termometrul normal cu gaz. Cum în termometrul normal se utilizează un gaz real, se vor face corecțiunile care exprimă abaterile gazului utilizat de la starea ideală.

Cap. XVII

FUNCTIUNILE CARACTERISTICE.

4. Din cele două principii ale termodinamicii putem deduce, cum am văzut, o serie de relațiuni care ne permit să studiem transformarea unui sistem.

Acest studiu se poate face matematic mai comod plecînd de la funcțiunile cu caracter general F, θ, G, U a căror variațiune determină evoluția sistemului. Funcțiunile F, θ, G, U se numesc funcțiuni caracteristice: Ele au fost introduse în termodinamică de către Massieu, Gibbs, Helmholtz, Planck și alții.

Starea sistemelor omogene poate fi definită cum am văzut de o ecuație caracteristică de forma $F(v, p, T) = 0$, în care putem lua ca variabile independente pe două oricare din tre variabilele p, v, T .

Din studiul celui de al doilea principiu am văzut însă care e importanța entropiei S și cum, în variația ei, putem deduce diferite concluzii referitoare la evoluția unui sistem. Vom căuta deci să utilizăm pentru formarea funcțiunilor caracteristice și variabila S alcătuiind relații în care să intre două din variabilele p, v, T și S . Observăm că primele două, p și v , sînt variabile mecanice iar ultimele două, T și S , sînt variabile termice.

Pentru constituirea unei funcțiuni caracteristice vom utiliza ca independente o variabilă mecanică și alta termică, adică vom utiliza perechile de variabile: v și T ; p și T ; v și S sau p și S .

5. Variabile independente v și T.

Funcțiunea caracteristică este energia liberă. Am văzut Cap. XIV, § 15, ec.(4) că pentru o transformare reversibilă izotermă:

$$U - TS = F \quad (13) \quad \text{și} \quad dU - T ds = dF = -p dv \quad (14)$$

Pentru cazul general cînd transformarea nu e izotermă avem de considerat și variația lui T astfel că

$$\begin{aligned} dF &= dU - T ds - S dT && \text{sau} \\ dF &= -p dv - S dT \end{aligned} \quad (15)$$

Sub această formă se vede că utilizăm ca variabile independente pe v și T.

Pentru o transformare reversibilă izotermă și sub volum constant ($dT = 0, dv = 0$), $dF = 0$ adică sistemul e în echilibru cînd F este constant. Mai putem scrie

$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v dT$ care prin identificarea coeficienților lui dv și dT cu cei din (15) ne dă:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T \quad \text{și} \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v$$

Inlocuind această valoare a lui S în (13) :

$$U + T \frac{\partial F}{\partial T} = F$$

adică regăsim relația lui Gibbs-Helmoltz din Cap.XIV, § 16.

6. Variabile independente p și T.

Să considerăm funcțiunea :

$$\phi = F + pv = U - TS + pv$$

$$d\phi = dU - T ds - S dT + p dv + v dp$$

și utilizînd relația(14) ne rămîne

$$d\phi = -S dT + v dp \quad (16)$$

Sub această formă se vede că variabilele independente sînt p și T. Funcțiunea ϕ se numește potențialul termodinamic al lui Gibbs. Procedînd mai departe ca în paragraful precedent obținem relația :

$$U + pv + T \frac{\partial \phi}{\partial T} = \phi \quad \text{și dacă însemnăm}$$

$$U + pv = U_p$$

$$U_p + T \frac{\partial \phi}{\partial T} = \phi \quad (17) \text{ care, prin analogie, se}$$

numește a doua relație a lui Gibbs-Helmoltz.

7. Funcțiunile F și ϕ au caracterul de potențial.

Am arătat la Cap. XIV § 15 că pentru o transformare izotermă reversibilă lucrul se face pe contul scăderii energiei libere

$$\zeta_1^2 = F_2 - F_1 \quad \text{și} \quad -pdv = dF$$

Dacă transformarea e izotermă și sub volum constant ($dv = 0$)

$$dF = 0, \quad F = \text{const.}$$

sistemul e în echilibru cînd F este constant (căci în acest caz sistemul nu poate efectua lucru).

Dacă, celelalte condiții rămînînd identice, sistemul este nereversibil, atunci

$$\zeta_1^2 < F_2 - F_1$$

Intr-o transformare izotermă reversibilă și sub presiune constantă rolul funcției F este ținut de funcțiunea ϕ astfel că

$$\zeta_1^2 = \phi_2 - \phi_1$$

sistemul e în echilibru cînd

$d\phi = 0$, $\phi = \text{const.}$ și pentru transformarea nereversibilă

$$\zeta_1^2 < \phi_2 - \phi_1$$

In rezumat, pentru cazurile considerate, lucrul efectuat depinde numai de starea inițială și de cea finală. a func-

țiunii F sau \emptyset și transformarea se face pe contul scăderii acestor funcțiuni. F și \emptyset se denumesc pentru aceste motive:

F = potențialul termodinamic sub volum constant.

\emptyset = potențialul termodinamic sub presiune constantă.

Utilizarea generală a acestor funcțiuni e următoarea. De exemplu pentru F (variabile v, T): se formează funcțiunea caracteristică F .

Dacă $dF > 0$ transformarea nu e posibilă.

Dacă $dF = 0$ transformarea e reversibilă și sistemul este în echilibru (la volum constant).

Dacă $dF < 0$ sistemul se transformă ireversibil, pînă cînd F atinge un minim, atunci transformarea se oprește.

Faptul că o transformare se face cu scăderea continuă a energiei libere F , pînă cînd aceasta atinge un minim, ne arată că într-un sistem izolat în transformare, energia se conservă (conform primului principiu) dar devine din ce în ce mai puțin utilizabilă; zicem că energia se degradează. Direct, după principiul lui Carnot, ajungem la aceeași concluzie. Randamentul unei transformări depinde de diferența temperaturilor celor două surse între care se face transformarea. Dar într-un sistem izolat diferențele de temperaturi tind să se anuleze pentru a realiza echilibrul izoterm și orice transformare se face cu un randament care scade treptat pînă la anulare.

Potențialele termodinamice au o largă aplicație în fizică și chimie permițîndu-ne să rezolvăm în mod comod problemele referitoare la echilibre și la transformările sistemelor fizice și chimice.

8. Variabile independente p și S

Funcțiunea caracteristică este funcția termică a lui Gibbs, Cap. VIII, § 17.

$$G = U + pv$$

$$dG = dU + p dv + v dp \quad \text{care cu (14):}$$

$$dG = T dS + v dp \quad (18)$$

Intr-o transformare sub presiune constantă ($dp = 0$)

$$dG = T dS \quad \text{sau} \quad dG = dQ_p \quad (19)$$

dG este diferențială totală exactă fiindcă în acest caz (transf. izotermă la presiune constantă) și dQ este diferențială totală exactă. Cap. XIV, § 15. Ecuația (19) ne dă prin integrare când sistemul se transformă de la starea 1 → 2:

$$G_2 - G_1 = Q_p$$

Adică variația funcțiunii G ne măsoară cantitatea de căldură ce trebuie să o dăm sistemului în transformarea 1 → 2. Aceasta justifică denumirea ce se mai dă lui G : căldura totală.

9. Variabile v și S .

Funcțiunea caracteristică este energia internă. Ecuația (14) se scrie în adevăr:

$$dU = T dS - p dv \quad (20)$$

10- Ecuațiile lui Maxwell .

Am definit astfel patru funcțiuni caracteristice F , ϕ , G și U . Expresia lor diferențială este dată de ecuațiile (15), (16), (18) și (20). Scriind că dF , $d\phi$, dG și dU sînt diferențiale totale exacte ecuațiile amintite ne dau imediat :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v &= \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T \quad (a) & \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \left(\frac{\partial v}{\partial S} \right)_p \quad (c) \\ - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (b) & \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_S &= - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_v \quad (d) \end{aligned}$$

Acestea sînt ecuațiile lui Maxwell.

Iată unele consecințe imediate:

Scriem expresiunea lui dQ cu variabilele T și v (Cap. VIII) și înlocuim $dQ = T dS$:

$$T dS = c_v dT + \ell dv$$

de unde

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \ell \quad \text{care cu ecuația (a) a}$$

lui Maxwell ne dă:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \ell \quad \text{care e prima ecuație a lui Clapeyron.}$$

Utilizând expresia lui dQ în funcție de variabilele p și f obținem

$$T ds = c_p dt + h dp \quad \text{și}$$

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = h \quad \text{care cu ecuația (b) ne dă:}$$

$$- T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = h \quad \text{care e a doua ecuație a lui Clapeyron.}$$

Cap. XVIII

ECHILIBRE TERMODINAMICE.

11. Un sistem termodinamic e în echilibru atunci când starea lui rămâne neschimbată, variabilele care definesc starea lui păstrând valori determinate.

Relația $dU = dQ + d\bar{O}$ care exprimă principiul echivalenței pentru o transformare reversibilă, utilizând concluzia $dQ = T ds$ dată de principiul Carnot, devine:

$$dU = T ds + d\bar{O} \quad \text{sau} \quad d\bar{O} = dU - T ds \quad (1)$$

iar pentru o transformare reală nereversibilă $ds > \frac{dQ}{T}$ și

$$d\bar{O} > dU - T ds \quad (2)$$

Această neegalitate conține aplicarea ambelor principii la o transformare reală nereversibilă.

Să considerăm câteva cazuri caracteristice de transformări reale, nereversibile.

12. Transformarea reală adiabatică.

Sistemul nu primește nici nu cedează căldură dar poate primi lucru $d\bar{O}$. Acest lucru se transformă complet în energie internă astfel că

$$d\bar{O} = dU \quad \text{și relația (2) devine:}$$

$$- T ds < 0 \quad ds > 0$$

Adică: în cursul transformării entropia crește. Dacă transformarea admite un echilibru, ea e reversibilă în jurul acestei poziții de echilibru. Putem utiliza relația (1) și obți-

neam $dS = 0$, ecuația care ne exprimă condiția de echilibru.

13. Transformare reală izotermă și sub volum constant.

Fiindcă volumul e invariabil $dV = 0$ și neegalitatea (2) devine:

$dU - T dS < 0$ pe care o putem scrie, fiindcă T este constant:

$$d(U - TS) < 0 \quad \text{adică} \quad dF < 0$$

condiția expusă în § 7. Transformarea se face cu scăderea energiei libere (F). Echilibrul e atins când $dF = 0$, adică atunci când F este minim. Într-o transformare de la starea $1 \rightarrow 2$, $F_2 - F_1 < 0$.

14. Transformare reală izotermă și sub presiune constantă.

În acest caz $dV = -p dv$ și ecuația (2) devine:

$$-p dv > dU - T dS$$

$dU - T dS + p dv < 0$ și fiindcă p și T sînt constante

$$d(U - TS + pv) < 0 \quad \text{adică}$$

$$d\phi < 0$$

De astă dată transformarea reală se face pe contul scăderii potențialului termodinamic ϕ . Echilibrul e atins când $d\phi = 0$; ϕ este minim. Într-o transformare de la starea $1 \rightarrow 2$, $\phi_2 - \phi_1 < 0$.

15. Echilibru adevărat. Echilibru aparent.

Stare de constrîngere.

Am stabilit mai sus condițiunile teoretice pentru realizarea unei transformări sau a unei stări de echilibru. Dar aceste condiții fiind îndeplinite, un sistem real nu li se supune întotdeauna.

Transformarea, teoretic posibilă, nu se produce sau se produce incomplet și cu întârziere. Sistemul poate rămîne în o stare de echilibru anarent incompatibilă cu condițiunile teoretice.

De exemplu apa trebuie să înghețe când am coborît

temperatura la 0°C sub presiune normală. Experiența arată în să că, dacă luăm anumite precauțiuni, putem menține apa în stare lichidă și pînă la -20°C . În această stare apa nu mai este în echilibru stabil cu condițiunile exterioare fiindcă o ușoară perturbare mecanică, sau introducerea unui mic cristal de gheață o face să înghețe brusc ridicîndu-și temperatura la 0°C .

Echilibrul în care se află apa la -20°C și presiunea normală este deci un echilibru aparent (fals echilibru) pe cînd echilibrul adevărat în aceste condițiuni e realizat numai de gheață.

Anumite cauze, interioare sistemului, se opun ca sistemul să ia în fiecare moment starea de echilibru adevărat compatibilă cu condițiunile exterioare. Aceste cauze le vom numi constrîngerii, iar transformarea în care ele joacă un rol o numim transformare constrînsă (sau frînată) pe cînd transformarea care decurge ascultînd liber de condițiunile teoretice va fi o transformare liberă. Cînd constrîngerile încetează, sistemul trece spontan de la starea de echilibru aparent la starea de echilibru adevărat.

Echilibrele aparente și transformările constrînse sînt numeroase în Fizică dar mai ales în Chimie. În general, cauza fizică sau chimică care suprimă constrîngerile și lasă sistemul să se transforme liber, se numește catalizator. În această accepție lumina, de exemplu este un catalizator pentru anumite reacții chimice.

Aplicînd la diferitele cazuri de echilibru termodinamic, concluziile pe care ni le dau rezultatele ce se pot obține prin considerarea funcțiilor caracteristice indeosebi F și ϕ s-au studiat sistematic, cazurile cele mai frecvente în practică.

Pentru a găsi condițiunile de echilibru ale unui sistem termodinamic și sensul în care el se deplasează cînd se modifică unul din factorii care condiționează acel echilibru s-au studiat mai ales, cazul transformărilor sub presiune constantă. (studii făcute de Van't Hoff) și cazul transformărilor izoterme.

Fie un sistem în starea A_1 sub condițiile normale (p, T). Modificăm aceste condiții exterioare cu cantități infinit mici dp și dT . Sistemul se transformă pentru a se pune în echilibru cu noile condițiuni ($p + dp, T + dT$) și trece din starea A_1 în starea A_2 dacă transformarea e liberă. Dacă însă transformarea e constrinsă, starea finală nu va fi A_2 ci o stare A' intermediară între A_1 și A_2 . Fiindcă am luat variabilele independente p și T , funcțiunea caracteristică care ne va lămurii asupra echilibrului este ϕ

De la starea A' sistemul poate trece spontan la A_2 când, condițiile exterioare rămânând aceleași, încetează constrîngerile.

Pentru transformarea $A_1 \rightarrow A_2$, ϕ a scăzut cu $d\phi$, iar pentru transformarea constrinsă $A_1 \rightarrow A'$, a scăzut cu $\delta\phi$. Avem evident:

$$-d\phi > -\delta\phi \quad \text{sau} \quad d\phi < \delta\phi \quad (3)$$

pentru că transformarea $A_1 \rightarrow A'$ este necompletă.

Expresia variației funcției caracteristice ϕ Cap. XVIII, ec. (16) pentru transformarea $A_1 \rightarrow A_2$ va fi :

$$d\phi = -(S_2 - S_1)dT + (v_2 - v_1)dp \quad \text{iar pentru } A_1 \rightarrow A' :$$

$$\delta\phi = -(S' - S_1)dT + (v' - v_1)dp.$$

Insemnînd :

$$\begin{array}{ll} S_2 - S_1 = dS & v_2 - v_1 = dv \\ S' - S_1 = \delta S & v' - v_1 = \delta v \end{array}$$

căci transformarea e infinit mică; relația (3) devine :

$$dv \cdot dp - dS \cdot dT < v \cdot dp - S \cdot dT \quad (4)$$

Relația generală care ne permite să găsim sensul deplasării echilibrului când condițiunile la care e supus sistemul variază.

16. Transformarea sub presiune constantă

În acest caz, foarte frecvent în practică, $dp = 0$ și condiția (4) devine

$$dS \cdot dT < \delta S \cdot dT, \quad dS < -\delta S; \quad dS - \delta S > 0$$

Insemnînd $dS - \delta S = \Delta S$ observăm că această este variația

entropiei în transformarea spontană $A_1 \rightarrow A_2$. Am regăsit deci rezultatul $\Delta S > 0$, adică într-o transformare spontană entropia crește Cap. XIII, § 12.

Putem scrie de asemenea :

$$dT(dS - \int S) > 0 \text{ sau } dT \Delta S > 0; \Delta Q > 0$$

fiindcă principiul Carnot ne permite să scriem $dT \Delta S = \Delta Q$, unde ΔQ este căldura ivită în transformarea spontană $A_1 \rightarrow A_2$.

$\Delta Q > 0$ este de același semn cu dT pe care l-am luat pozitiv. Pe de altă parte căldura dQ , care corespunde transformării libere $A_1 \rightarrow A_2$, este necesar de același sens cu dT , de unde rezultă că ΔQ și dQ au totdeauna același semn, ceea ce putem scrie

$$dQ \cdot \Delta Q > 0 \quad (5)$$

In rezumat: Ridicarea temperaturii, sub presiune constantă, a unui sistem în echilibru produce o transformare care, dacă s-ar produce spontan, ar absorbi căldură și ar tinde prin urmare să se opună transformării impuse (legea lui Van't Hoff).

Concluzia aceasta se aplică indiferent dacă sistemul este omogen sau eterogen căci n-am făcut nici o supoziție de acest fel și n-am utilizat niciuna din relațiile valabile numai pentru sisteme omogene. Ca exemplu putem lua o soluție saturată în prezența unui prisos din substanța dizolvată. Presupunem că dizolvarea s-a făcut cu absorbție de căldură. Dacă încălzim soluția ($dQ > 0$) o nouă cantitate de sare se dizolvă absorbind căldură ($\Delta Q > 0$); dacă răcim soluția, se va depune sare cu degajare de căldură, astfel că întotdeauna $dQ \cdot \Delta Q > 0$.

Fie aceeași soluție saturată dar fără prisos de substanță solidă, ea poate fi răcită fără a depune cristale, (suprasaturate) și se află atunci în echilibru aparent. Dacă, în această stare răcim mai departe, cristalizarea se poate face spontan cu degajare de căldură micșorînd scăderea de temperatură dorită de noi.

17. Transformare izotermă.

$T = \text{constant}$; $dT = 0$ și neegalitatea (4) devine:

$$dv \cdot dp < \int v \cdot dp; \quad dv < \int v; \quad dv - \int v < 0$$

Insemnînd cu Δv variația de volum în transformarea spontană $A_1 \rightarrow A_2$

$$\Delta v = dv - \int v < 0 ; \Delta v < 0$$

Toate cantitățile dv , $\int v$, Δv sînt negative cînd $dp > 0$ (volumul scade prin compresiune) adică și $dv < 0$, ceea ce cu $\Delta v < 0$ ne dă

$$dv \cdot \Delta v > 0 \quad (6)$$

variația de volum rezultată în transformarea spontană este și aici, de același sens cu variația de volum în transformarea liberă.

In rezumat: Cînd ridicăm (la temperatură constantă) presiunea unui sistem se produce o transformare care, dacă s-ar produce spontan ar micșora volumul sistemului tinzînd astfel să se opună transformării impuse (micșorînd presiunea).

Exemplu caracteristic : Fie un amestec de gaze care pot reacționa reciproc cu schimbare de volum . Sistemul e în echilibru la o anumită temperatură. Dacă mărim presiunea amestecului, reacția se petrece în sensul în care volumul total scade, anihilînd presiunea impusă de noi-.

18. Legea lui Le Châtelier.*

In același fel se studiază deplasarea echilibrului luînd ca variabile v și T utilizînd funcția caracteristică F , sau pe v și S cu funcțiunea caracteristică U .

Toate concluziile obținute relativ la reacția unui sistem în echilibru, față de o modificare pe care voim s-o producem, pot fi rezumate în legea lui Châtelier (1883):

Cînd vrem să modificăm echilibrul unui sistem, acționînd asupra uneia din variabilele care condiționează echilibrul, celelalte variabile se modifică astfel încît produce o transformare a sistemului care tinde să se opună modificării impuse de noi.

Legea lui Châtelier se poate aplica la aproape toate echilibrele din fizică și chimie. Ea se regăsește plecînd de la relațiile lui Clapeyron în studiul vaporizării, topirii și sublimării; în studiul reacțiilor chimice în sistem gaze; în studiul soluțiilor, etc.

* Denumită adesea și legea lui Le Châtelier-Braun.

Legea lui Le Châtelier îmbrățișează astfel un mare număr de fenomene, asupra cărora ne dă imediat concluzii calitative. Ea poate fi considerată ca una din cele mai cuprinzătoare deducții rezumative a celor două principii ale termodinamicii.

Exemple de aplicarea legii lui Le Châtelier.

a) Transformări sub presiune constantă.

Fie o soluție saturată în prezența unui prisos de substanță dizolvată. Presupunem că dizolvarea s-a făcut cu absorbție de căldură; dacă răcim soluția se va depune sare cu degajare de căldură, echilibrul s-a deplasat astfel încît sistemul tinde să se opună răcirii provocate de noi.

b) Transformarea izotermă.

Fie un amestec de gaze, care pot reacționa (chimic) reciproc cu schimbare de volum. Sistemul e în echilibru la o anumită temperatură. Dacă mărim presiunea amestecului, reacția se petrece în sensul în care volumul total scade, anihilând creșterea presiunii impusă de noi.

P A R T E A V-a

Aplicarea termodinamicii la diferite cazuri particulare.

Cap. XIX.

SIMPLA OMIGENE

1. Comprimarea adiabatică a unui fluid omogen.

Considerăm expresia cantității elementare de căldură dQ care conține coeficientul de compresiune h și scriem că transformarea este adiabatică ($dQ = 0$):

$$c_p dT + h dp = 0 \quad dT = - \frac{h}{c_p} dp \quad (1)$$

care, împreună cu a II-a ecuație a lui Clapeyron

$$h = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \text{ne dă}$$

$$dT = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (2)$$

Relație care se aplică la orice fluid omogen. La gaze vom regăsi ușor formulele demonstrate la compresiunea și detenta adiabatică Cap. IX. Din legea Boyle-Mariotte deducem

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{r}{p} \quad \text{astfel că relația (2) devine:}$$

$$dT = \frac{T}{c_p} r \frac{dp}{p} \quad \text{sau} \quad \frac{dT}{T} = \frac{r}{c_p} \frac{dp}{p}$$

$$\text{și fiindcă} \quad \frac{r}{c_p} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \quad ; \quad \frac{dT}{T} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{dp}{p}$$

care prin integrare ne dă (de la $T_1 \rightarrow T$, $p_1 \rightarrow p$):

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p}{p_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \quad \text{identică cu formula găsită în Cap. IX, § 25.}$$

2. Aplicare la lichide.

Ecuatia (2) ne dă variația dT a temperaturii lichidului comprimat adiabatic cu dp . E nevoie însă să cunoaștem, pe lângă căldura specifică și coeficientul de dilatație al lichidului

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

Fiindcă T și c_p sînt pozitive, semnul lui dT depinde numai de $\frac{\partial v}{\partial T}$.

a) Dacă $\frac{\partial v}{\partial T} > 0$, temperatura lichidului crește prin compresiune adiabatică.

b) Dacă $\frac{\partial v}{\partial T} < 0$, dT este negativ; temperatura scade prin compresiune adiabatică.

La apă se prezintă cazul a sau b după temperatura inițială la care facem compresiunea. Maximul de densitate al apei fiind la 4°C , $\frac{\partial v}{\partial T} < 0$ de la $0^\circ \rightarrow 4^\circ\text{C}$ și $\frac{\partial v}{\partial T} > 0$ pentru temperaturi mai mari de 4°C . Astfel că între $0^\circ - 4^\circ\text{C}$ apa se răcește prin compresiune adiabatică iar la temperaturi mai mari de 4°C se încălzește.

Coeficientul de dilatare al apei fiind foarte mic $\frac{\partial v}{\partial T} = -7 \cdot 10^{-5}$ (la 0°C) și variațiunea de temperatură mică. În jurul temperaturii de 0°C , o compresiune de 50 kg/cm^2 produce o răcire a apei de abia $-0,02^\circ\text{C}$. Pentru calcule numerice se va lua pentru apă la 0°C , $c_p = 1,0087 \text{ cal} = 1,0087 \cdot 4,19 \cdot 10^7 \text{ ergi}$ iar dp se va exprima în dine.

3. Tracțiunea sau comprimarea longitudinală reversibilă a unui solid omogen.

Presupunem solidul tăiat sub formă de bară cilindrică așezată în vid și supusă la o compresiune sau la tracțiune produsă de forța F care lucrează la capetele barei la temperatură p și pentru o forță F bara are o elongație z . Variabilele F , z și t definesc starea barei. Pentru tracțiune sau comprimări mici fenomenul e reversibil. Vom putea exprima și aici cantitatea elementară de căldură

$$\begin{aligned} dQ &= c_p dT + h dp && \text{sub forma:} \\ dQ &= c' dT + h' dF && (3) \end{aligned}$$

unde c' este capacitatea calorifică sub tracțiune constantă a barei, iar h' este căldura de tracțiune (sau de compresiune) la temperatură constantă.

Plecînd de la ecuația (3) vom găsi ecuația a II-a a lui Clapeyron sub forma:

$$h' = T \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right) \quad (4)$$

Dilatarea liniară a barei, k fiind coeficientul de dilatare, se exprimă prin

$$z_t = z_0(1 + kt) \quad \text{de unde} \quad \frac{\partial z}{\partial t} = z_0 k \quad \text{care înlocuit în (4):}$$

$$h' = -T z_0 k \quad (5)$$

Pe de altă parte bara fiind izolată termic, fenomenul e adiabatic ($dQ = 0$) astfel că relația (3) ne dă:

$$h' = -c' \frac{dT}{dF} \quad \text{care comparată cu (5):}$$

$$dT = T \frac{z_0 k}{c'} dF \quad (6)$$

Fiindcă T , z și c' sînt mărimi pozitive, semnul lui dT depinde de k . Dacă se dilată prin încălzire, caz aproape general, atunci $k > 0$ și dT are același semn cu dF adică bara se încălzește prin compresiune și se răcește prin tracțiune adiabatică.

Pentru calcule numerice vom observa că $c' = c m$ unde m este masa barei.

Insemnînd ρ = densitatea, z_0 = lungimea și s = secțiunea barei

$$\begin{aligned} c' &= c \cdot \rho \cdot z_0 \cdot s && \text{și relația (6) devine} \\ dT &= \frac{T \cdot k}{c \cdot \rho \cdot z_0 \cdot s} dF && (7) \end{aligned}$$

Fie de exemplu să calculăm răcirea adiabatică a unui fir de oțel, cu secțiunea de 1 mm^2 , care este extins de o greutate de 50 kg la temperatura inițială de 0°C . Folosim datele următoare:

$$\begin{aligned} c &= 0,12 && k = 11,5 \cdot 10^{-6} && \rho = 7,8 \\ dT &= \frac{273 \cdot 11,5 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 1000 \cdot 981}{0,12 \cdot 4,19 \cdot 10^7 \cdot \frac{7,8}{100}} = -0^\circ,39 \text{ C} \end{aligned}$$

Diferite aplicări la gaze.

4. Efectul Joule-Thomson.

În Cap. VIII, § 20 am văzut cum se măsoară răcirea unui gaz real, produsă prin detenta Joule-Thomson. Detenta este adiabatică, nereversibilă; ea face să treacă gazul din starea p, v în starea p', v' . Lucrul efectuat de gaz contra forțelor de coeziune moleculară este

$$d\tilde{Q} = p' v' - p v$$

Pe de altă parte transformarea este adiabatică ($dQ=0$)
Primul principiu se scrie

$$\begin{aligned} dU &= p'v' - p v && \text{sau} \\ U - U' &= p' v' - p v && (1) \end{aligned}$$

Unde U este energia internă a gazului înainte și U' după destinderea prin dopul poros. Condiția (1) se poate scrie

$$U + p v = U' + p' v'$$

Se vede astfel că în detenta Joule-Thomson căldura totală
 $G = U + p v$ rămâne constantă astfel că putem folosi condiția
 $dG = 0$.

$$dG = d(U + p v) = dU + p dv + v dp = 0 \quad (2)$$

Această transformare, reprezentând o variație infinitesimală față de starea inițială, poate fi efectuată pe cale reversibilă. Putem scrie:

$$dQ = c_p dT + h dp$$

și primul principiu ne dă:

$$dU = c_p dT + h dp - p dv \quad (3)$$

Această relație și cu (2) ne conduce la

$$c_p dT + h dp + v dp = 0, \quad dT = \frac{(-h-v) dp}{c_p}$$

și utilizând pentru h valoarea dată de a II-a ecuație a lui Clapeyron

$$dT = \frac{\left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) - v \right]}{c_p} dp \quad (4)$$

Pentru un gaz ideal $pv = rT$ și $\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{r}{p}$, astfel
 că numărătorul membrului II al ecuației (4) se anulează și $dT=$

Pentru un gaz real, calculăm pe dT plecând de la una
 din ecuațiile caracteristice.

Dacă folosim ecuația Van der Waals, pe care o dezvoltăm și neglijăm termenul $\frac{ab}{v^2}$, găsim

$$pv = rT - \frac{ap}{rT} + pb \quad \text{sau}$$

$$v = \frac{rT}{p} - \frac{a}{rT} + b \quad (5)$$

Derivând pe (5) în raport cu T , la presiune constantă $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{r}{p} + \frac{a}{rT^2}$ și $T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{rT}{p} + \frac{a}{rT}$

Înlocuind în ultima relație pe $\frac{rT}{p}$ cu valoarea lui
 scoasă din (5)

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v + \frac{2a}{rT} - b \quad \text{care, înlocuit în (4) :}$$

$$dT = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{rT} - b\right) dp \quad (6)$$

care este relația folosită de noi în Cap. VIII, § 20 pentru discutarea efectului Joule-Thomson.

5. Entropia unui gaz ideal.

a) Variabile v, T.

Folosim, pentru un proces reversibil, expresia
 cantității de căldură cu variabilele v, T :

$$dq = c_v dT + \ell dv \quad \text{și var. entropiei}$$

$$ds = \frac{dq}{T} = c_v \frac{dT}{T} + \frac{\ell}{T} dv$$

Dar pentru un gaz real $\ell = p$ și $p = \frac{rT}{v}$, rezultă

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + r \frac{dv}{v}$$

Integrând de la $T = 0$ până la T (S_0 până la S), în ipoteza că c_v este constant, găsim :

$$s = c_v \log T + r \log v + S_0 \quad (7)$$

Relația (7) se referă la 1 g de gaz. Pentru o moleculă gram vom scrie

$$S = C_v \text{ Log } T + R \text{ Log } V + S_0 \quad (8)$$

unde C_v , R , V și S_0 se referă la 1 mol. gaz.

b) Variabile p , T .

Folosim relația (p, T) $dQ = c_p dT + h dp$ mai observăm că pentru un gaz ideal $h = -v$, fiindcă am găsit [Cap. VIII ec. (14)] $h = -(c_p - c_v) \frac{v}{r}$ care cu relația lui R. Mayer $r =$

$c_p - c_v$ ne dă $h = -v$; de asemenea $v = \frac{rT}{p}$ ceea ce ne conduce la

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - r \frac{dp}{p} \quad \text{și}$$

$$S = c_p \text{ Log } T - r \text{ Log } p + S'_0 \quad (9)$$

valabilă pentru 1 g de gaz.

Constantele S_0 și S'_0 nu sînt identice. Ele nu sînt nule, pentru că postulatul lui Nernst a fost enunțat numai pentru stări condensate.

Relațiile (7) și (9) ne dau valori inadmisibile pentru entropia gazelor la zero absolut.

Trebuie să admitem că la temperaturi extrem de joase gazele nu mai ascultă de legile admise pînă acum (Boyle-Mariotte, Van der Waals) și că apar la temperaturi foarte joase, abateri de la aceste legi; aceste abateri constituie ceea ce se numește degradarea termică a gazelor. Teoria quantelor, în noiile statistici - quantare, permite explicarea degradării termice a gazelor. Mai observăm că expresiunile (7) și (9) au fost deduse în ipoteza c_v și c_p constante, ceea ce e admisibil numai între limitele strînse de temperatură. Pentru cazul general, primul termen din membrul II al ec. (7) și (9) se va scrie

$$\int_0^T \frac{c_v dT}{T} \quad \text{și} \quad \int_0^T \frac{c_p dT}{T}$$

de care se putem efestua cînd cunoaștem funcțiunile

$$f(T)$$

$$c_p \quad \varphi(T)$$

6. Potențialele termodinamice F și ϕ pentru un gaz ideal.

Să le calculăm pentru 1 mol. de substanță

$$U - TS = F$$

Pe U îl obținem cu ajutorul legii lui Joule $dU = C_V dT$, admitînd că C_V nu variază cu temperatura obținem, prin integrare:

$$U - U_0 = C_V (T - T_0) \quad ; \quad U = C_V T + U_0 - C_V T_0$$

Ultimii doi termeni din membrul II nu variază cu temperatura astfel că putem însemna

$$U_0 - C_V T_0 = b \quad \text{unde } b \text{ este o constantă}$$

$$U = C_V T + b$$

Pe TS îl obținem înmulțind relația (8) cu T , deci

$$F = C_V T - T C_V \text{ Log } T - R T \text{ Log } V - T S_0 + b \quad (10)$$

valabilă pentru 1 mol. substanță.

In mod analog obținem pentru $\phi = U - TS + pV$:

$$\phi = T C_p - T C_p \text{ Log } T + R T \text{ Log } p - T S'_0 + b \quad (11)$$

Relațiile F și ϕ sînt utilizate în studiul reacțiilor chimice în sisteme gazoase permițîndu-ne să găsim legea deplasării echilibrului chimic cu temperatura.

SISTEME ETEROGENE

Cap. IX

Legea fazelor.

1. Problema cea mai generală în studiul transformărilor fizice și chimice ale unui sistem termodinamic este aceea a echilibrelor în care se manifestă stări de agregate diferite. Astfel de echilibre sînt acelea care se realizează între diferitele stări de agregate ale unui corp pur (vaporizare, topire, sublimare) sau echilibre chimice în care intră și faze solide sau lichide. În astfel de sisteme, deplasarea echilibrului e legată, în general, cu o trecere de substanță din o stare de agregate în alta.

Pentru a deduce concluziuni termodinamice generale, relative la sistemele eterogene e nevoie să definim noțiunile de: fază, compus independent, grad de libertate și potențial chimic.

Fază (p) se numește fiecare parte, termodinamic omogenă, a unui sistem eterogen.

O singură substanță pură (chimic omogenă) care se prezintă sub o singură formă solidă, poate alcătui un sistem cu cel mult trei faze: faza solidă, lichidă și gazoasă. Cînd sînt mai multe substanțe diferite în prezență, o fază a sistemului poate conține mai multe substanțe; așa de exemplu ori cît ar fi de complicat sistemul, există totdeauna numai o fază gazoasă, deoarece toate fazele gazoase formate din diferite substanțe pure se amestecă dînd o singură fază gazoasă, termodinamic omogenă. Soluția unei substanțe în alta constituie de asemenea o singură fază. Două lichide în prezență constituie două faze diferite dacă ele nu se amestecă și una singură în caz contrar.

Două faze diferite se disting una de alta prin faptul că există între ele suprafețe de separație și că se pot separa, prin mijloace mecanice, una de alta.

Compuși independenți (c)

Între substanțele unui sistem eterogen se pot petrece reacții chimice care creează o dependență între substanțele ce reacționează și cele care sînt rezultatul reacțiilor. Astfel nu toate substanțele chimic diferite, care constituie sistemul, sînt independente pentru că unele din ele depind de prezența celorlalte. Fie de ex. reacția de disociere în vas închis :



Acest sistem e compus din 3 faze: două solide și una gazoasă. Numărul compușilor independenți e numai de doi, căci a treia substanță e determinată de ecuația de reacție. Putem lua drept compuși independenți pe două oricare dintre substanțele în prezență de ex.: CO_2 și CaO . A treia substanță CO_2Ca se produce necesar ca un rezultat al ecuației chimice (1). Existența ecuației chimice reduce cu unu numărul compușilor independenți, concluzie generală valabilă și în alte cazuri mult mai complicate. Pentru un sistem oricît de complicat, numărul compușilor independenți este egal cu numărul strict necesar de substanțe chimic diferite, pe care trebuie să le punem în prezență pentru ca, prin reacția lor reciprocă, să rezulte sistemul considerat. Ceea ce e constant într-un astfel de sistem este numărul compușilor independenți, pe cînd felul lor poate varia.

Grade de libertate (f)

Prin grade de libertate înțelegem variabilele independente pe care le putem schimba fără să se schimbe numărul și natura fazelor în echilibru. Astfel că un sistem eterogen poate fi caracterizat prin numărul f al gradelor sale de libertate.

De ex. în sistemul reprezentat de ecuația chimică (1), putem face să varieze temperatura, atunci echilibrul se deplasează în sensul creșterii presiunii gazului CO_2 ; presiunea este bine determinată de temperatură, astfel că o variație independentă a ei (a presiunii) nu mai e posibilă.

Sistemul prezintă deci un singur grad de libertate, este uni-variant.

În același fel o cantitate de vapori saturați în prezența lichidului respectiv (în vas închis) constituie un sistem univariant. O fază omogenă izolată, a cărei stare e definită de o ecuație de stare $F(p, v, t) = 0$, are două grade de libertate (sistem bivariant).

2. Potențialul chimic.

Fie un sistem eterogen compus din p faze. Pentru fiecare fază omogenă (i) putem scrie potențialul termodinamic

$$\phi_i = U_i - T S_i + p v_i$$

Obținem astfel p potențiale termodinamice: $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p$.

Potențialul termodinamic total va fi

$$\phi = U - T S + p v$$

unde $U = \sum U_i$, $S = \sum S_i$ și $v = \sum v_i$ ($i = 1, 2, \dots, p$) deoarece U , S și v sînt mărimi aditive. Potențialul total va fi:

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 + \dots + \phi_p$$

Dacă schimbăm foarte puțin condițiile de echilibru de la p, T la $p + dp$ și $T + dT$ sistemul se transformă spre noua stare de echilibru cu trecere de cantități dm de substanță dintr-o fază în alta.

Să considerăm numai fazele 1 și 2 ale sistemului. Faza 1 pierde o cantitate de substanță dm , potențialul ei scade cu $-d\phi_1$, iar faza 2 câștigă cantitatea dm de substanță și potențialul ei crește cu $d\phi_2$ astfel că

$$d\phi = -d\phi_1 + d\phi_2$$

Admițînd că variația potențialului se produce numai din cauza variației de masă, putem scrie :

$$d\phi = \frac{\partial \phi_2}{\partial m} dm - \frac{\partial \phi_1}{\partial m} dm = \left[\frac{\partial \phi_2}{\partial m} - \frac{\partial \phi_1}{\partial m} \right] dm$$

La echilibru faza ϕ este constant $d\phi = 0$ de unde :

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial m} = \frac{\partial \phi_2}{\partial m}$$

Această concluzie generalizată pentru toate fazele sistemului ne dă

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial m} = \frac{\partial \phi_2}{\partial m} = \dots = \frac{\partial \phi_p}{\partial m} \quad (2)$$

Expresiile de felul :

$$\mu_1 = \frac{\partial \phi_1}{\partial m}, \quad \mu_2 = \frac{\partial \phi_2}{\partial m}, \quad \dots \quad \mu_p = \frac{\partial \phi_p}{\partial m}$$

se numesc potențialele chimice ale fazelor. Condiția (?) se scrie

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_p \quad (3)$$

Adică: un sistem eterogen e în echilibru atunci cînd potențialele chimice ale diferitelor faze ce-l compun sînt egale.

3. Legea fazelor.

Să considerăm un sistem eterogen format din p faze și c compuși independenți. Cazul cel mai general e acela cînd fiecare fază ar conține pe toți compușii independenți. Fiecare compus posedă un anumit potențial chimic în fiecare fază.

Pentru a preciza compusul la care se referă potențialul chimic ne vom servi de un indice numeric așezat jos lângă litera μ , iar pentru a preciza faza, de un indice așezat sus. Astfel $\mu_1^1, \mu_2^1, \dots, \mu_c^1$ sînt potențialele chimice ale substanțelor 1, 2, ..., c în faza 1.

Pentru fiecare substanță vom avea o serie de $(p-1)$ ecuații, ca seria ec.(3). Si cum avem c substanțe vom obține c serii de cîte $(p-1)$ ecuații de felul (3), adică

$c(p-1)$ ecuații

Pe de altă parte, fie $\phi^1, \phi^2, \dots, \phi^p$ potențialele termodinamice ale fazelor 1, 2, ..., p . Fiecare din aceste potențiale poate varia din cauza modificării celor c substanțe pe care le conține:

$$d\phi' = \frac{\partial \phi'}{\partial M'_1} dM'_1 + \frac{\partial \phi'}{\partial M'_2} dM'_2 + \dots + \frac{\partial \phi'}{\partial M'_c} dM'_c$$

sau

$$d\phi' = \mu'_1 dM'_1 + \mu'_2 dM'_2 + \dots + \mu'_c dM'_c \quad (4)$$

Procedind la fel pentru toate cele p faze ob-
 ținem p ecuații de felul (4).

Am obținut astfel în total $c(p-1) + p$ ecuații di-
 ferite.

Să vedem acum care e numărul de variabile. Fieca-
 re fază poate varia din cauza celor c compuși independenți
 pe care îi conține ; pentru p faze vom avea pc variabile,
 la acestea trebuie să mai adăugăm variabilele p și T . În total
 deci $pc + 2$ variabile.

Scăzând numărul ecuațiilor din numărul variabile-
 lor , obținem numărul gradelor de libertate.

$$f = pc + 2 - [p + c(p - 1)] = c - p + 2$$

care dă numărul de variabile pe care le putem modifica : fără
 să distrugem echilibrul sistemului.

Ecuația

$$f = c - p + 2 \quad (5)$$

este legea fazelor. Ea a fost demonstrată mai întâi pe cale
 termodinamică de Willard Gibbs.

Legea fazelor, se aplică la toate sistemele hete-
 rogene în echilibru și ne permite a clasa aceste sisteme după
 numărul gradelor de libertate, numite și variante. Vom distin-
 ge astfel sisteme monovariante ($f = 1$), bivariante ($f = 2$)
 etc.

Considerarea cazului $f = 0$ ne permite să vedem
 cte din fazele posibile ale unui sistem pot coexista real -
 mente.

4. Exemple.

1) O singură substanță pură formând un sistem omo-
 gen

$$c = 1 \quad p = 1 \quad \text{rezultă} \quad f = 2$$

Sistemul e bivariant, putem lua ca independente pe două oricare dintre variabilele p , V , T așa cum am făcut de exemplu în studiul gazelor.

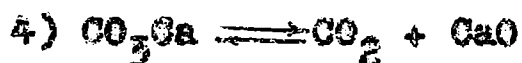
2) Vaporii saturați în prezența lichidului cores - punzător (în spațiu închis) :

$c = 1$ $p = 2$ rezultă $f = 1$
sistemul e monovariant nu putem varia decât pe T sau pe p .

3) Vaporii saturați, apă și gheață :

$c = 1$ $p = 3$ rezultă $f = 0$

Nu mai avem nici un grad de libertate. Cele 3 faze nu pot co - exista decât la o singură presiune și temperatură (la punctul triplu, vezi Cap. următor).



$c = 2$ $p = 3$ deci $f = 1$

putem varia numai temperatura sau presiunea.

Cap. XXI

Vaporizarea, fuziunea, sublimarea și transfor - mările polimorfe.

5. Vaporizarea în vas închis este un fenomen re - versibil, Cap. IV, § 21. La o temperatură dată T lichidul se vaporizează pînă cînd presiunea vaporilor atinge presiunea ma - ximă. Lichidul se află în echilibru cu vaporii săi, la tempe - ratura T . Sistemul e monovariant; putem modifica numai tempe - ratura sau presiunea.

Evaporarea lichidului se face cu absorbție de căldură și anume L calorii pentru fiecare gram de lichid va - perizat. La condensare 1 g vaporii cedează aceeași cantitate de căldură.

Rezultatele experimentale asupra vaporizării pot fi reprezentate grafic în coordonatele p și T (fig. 56.). Obținem o curbă C care începe la punctul triplu τ și se termină la punctul critic C . Concavitățile curbei e întoarsă spre

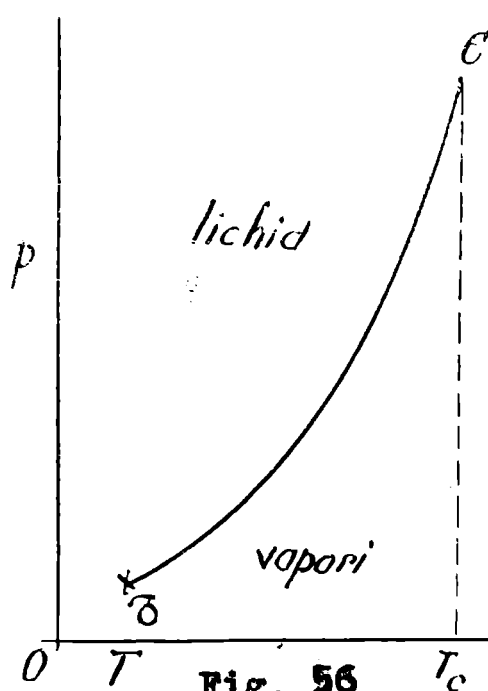


Fig. 56

axul presiunilor. Curba obținută se numește curba de echilibru între starea lichidă și cea de vapori. Ea se termină evident cu punctul critic C, căci la o temperatură mai mare decât T_c nu mai există deosebire între cele 2 stări: lichidă și vapori.

Curba de echilibru poate fi reprezentată printr-o ecuație de forma (ec. lui A. Dupré)

$$\log p = - \frac{\alpha}{T} - \beta \log T + \gamma \quad (a)$$

unde α, β, γ sînt constante determinate experimental, pentru fiecare substanță.

Pentru apă se iau valorile: $\alpha = 2795$; $\beta = 3,868$; $\gamma = 17,44$, care introduse în ecuația (a) ne dau presiunea vaporilor de apă în mm de Hg pentru temperatura absolută T.

6. Aplicarea primei ecuații Clapeyron.

În prima ecuație a lui Clapeyron $l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$, l reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a mări cu 1 cm³ volumul corpului. Fie v volumul unui g lichid și v' volumul unui g de vapori la temperatura la care se face vaporizarea (T), Cînd vaporizăm 1 g lichid, variația de volum este $(v' - v)$ și cantitatea de căldură absorbită L_T calorii. Pe de altă parte o variație de volum egală cu unitatea cere l calorii. Rezultă evident:

$$\frac{v' - v}{1} = \frac{L}{l} \quad \text{sau} \quad l = \frac{L}{v' - v}$$

înlocuind această valoare a lui l în ecuația Clapeyron;

$$L_T = T (v' - v) \frac{\partial p}{\partial T} \quad (6)$$

Această ecuație, foarte importantă, se numește uneori

și a III-a ecuație a lui Clapeyron. Ea ne permite calcularea căldurii latente de vaporizare L_T în funcție de volumul specific v' al vaporilor, volumul specific al lichidului v și raportul $\frac{\partial p}{\partial T}$ care reprezintă variația presiunii maxime a vaporilor în jurul temperaturii T .

Raportul $\frac{\partial p}{\partial T}$ se ia din tabele; el reprezintă înclinarea curbei de echilibru, din fig. 41 pentru temperatura T .

7. Exemplu numeric.

Să calculăm căldura latentă de vaporizare a apei la $100^\circ \text{C} = 373,2 \text{ K}$, cu datele: $v = 1,044 \text{ cm}^3$; $v' = 1678 \text{ cm}^3$; pe $\frac{\partial p}{\partial T}$ îl calculăm după tabele (Regnault, Callender, Holborn și Henning) care ne dau valorile presiunii maxime a vaporilor de apă la diferite temperaturi. Intre 99° și 101°C găsim

$$dt = 2 ; dp = 5,38 ; \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{5,38}{2} \text{ cm Hg.}$$

sau

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{5,38}{2} \cdot \frac{1,013 \cdot 10^6}{76} \text{ dine}$$

Înlocuind în (6) toate valorile cunoscute:

$$L = \frac{373,2 \cdot 1677}{4,19 \cdot 10^7} \cdot \frac{5,38}{2} \cdot \frac{1,013 \cdot 10^6}{76} = 536,5 \text{ cal}$$

număr foarte apropiat de cel experimental care este $L = 538,8$ cal.

8. Pentru variații mici de temperatură, putem calcula variația corespunzătoare a presiunii vaporilor și în felul următor:

În ecuația (6) neglijăm volumul specific v al lichidului față de acela al vaporilor v' și mai admitem că vaporii se comportă după legea Boyle - Mariotte, adică $v' = \frac{RT}{p}$.

Ecuația (6) devine astfel :

$$L = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT} \quad (7)$$

căci p fiind funcție numai de T , putem scrie $\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{dp}{dT}$.

Pentru calcul putem utiliza formula (7) sub formă :

$$p = \frac{rT^2}{L} \cdot \frac{dp}{dT} \quad (7 \text{ bis})$$

În fine mai putem scrie ecuația (7) și :

$$\frac{dp}{p} \cdot \frac{1}{dT} = \frac{L}{rT^2} \quad \text{sau} \quad \frac{d \log p}{dT} = \frac{L}{rT^2} \quad (8)$$

Sub această formă ecuația (8) se întâlnește la reacțiile chimice în sistem gazos cu notațiile

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{rT^2} \quad (9)$$

unde K este constanta de echilibru și Q, căldura de reacție. Formula (9) se numește isochora de reacție.

9. Fierberea.

Să producem încălzirea unui lichid în vas deschis. Vaporii nu se pot acumula pentru a mări presiunea. Echilibrul dintre lichid și vaporii nu mai poate fi realizat și vaporizarea continuă pînă la epuizarea lichidului. Această vaporizare se face numai de la suprafața lichidului.

Dacă ridicăm temperatura pînă cînd presiunea maximă a vaporilor atinge presiunea atmosferică, aceasta nu mai opune obstacol vaporizării care se face în mod tumultos din toată masa lichidului. Lichidul fierbe.

Variația temperaturii de fierbere cu presiunea se poate determina cu ajutorul curbei de echilibru $p = f(T)$. Pentru fiecare presiune luată pe ordonate, abscisa corespunzătoare ne dă temperatura de fierbere. De asemenea putem calcula temperatura de fierbere, pentru diferite presiuni, cu ajutorul formulei Dupre.

Experimental putem provoca fierberea la orice temperatură cuprinsă între 0° și temperatura de fierbere normală (la apă 100°C) provocînd încălzirea lichidului în un vas aflat sub un clopot în care putem face un vid parțial.

Fierberea se face în mod normal atunci cînd există în lichid bule de gaz (aer) care constituie germenii de vaporizare.

În jurul acestor bule de gaz se produce vaporizarea.

Când un lichid e perfect curat și bulele de aer sînt îndepărtate printr-o încălzire prealabilă, atunci, germenii de vaporizare lipsind, lichidul poate fi menținut fără să fiarbă pînă la o temperatură superioară temperaturii normale de fierbere. Lichidul este, în acest caz, supra încălzit. Cînd cauzele care împiedică fierberea încetează, lichidul supra încălzit se vaporizează cu violență și temperatura lui scade brusc la valoarea temperaturii normale de fierbere.

În același fel, vaporii nu se condensează normal dacă nu există în spațiul în care ei se află germeni de condensare. Acești germeni sînt picături foarte mici de lichid, fire de praf, molecule încărcate electrice (ioni gazoși) ș. a. Înlăturînd germenii de condensare putem menține vaporii saturați la o temperatură mai joasă ca aceea a condensării normale. Fenomenul constituie o întîrziere în condensare și vaporii, în această stare, se numesc suprasaturați.

Putem realiza și vaporii supra încălziți. Izolînd vaporii de lichidul care le-a dat naștere prin fierbere, îi putem încălzi la o temperatură mult superioară celeia pe care o putem realiza prin fierbere la presiune înaltă. În cazul apei, cu ajutorul vaporilor supra-încalziți putem obține, într-o mașină termică, un coeficient economic mai ridicat, fără să fim nevoiți a realiza în cazan presiuni prea mari.

10. Fuziunea.

Fuziunea unui gram de corp, sub presiunea normală, absoarbe căldura de fuziune L .

Topirea unui solid e însoțită întotdeauna de o variație de volum. În general lichidul rezultat are un volum mai mare decît corpul solid din care provine. Unele corpuri cum este apa și bismutul fac excepție de la această regulă aproape generală, astfel că pe timpul topirii gheața și bismutul sînt tesc în lichidul corespunzător.

Schimbarea de volum, provocată de topire, implică un lucru efectuat de sistem, contra presiunii atmosferice, dacă topirea se face în aer liber. Rezultă deci că, dacă schimbăm presiunea exterioară, vom putea modifica și temperatura de topire.

Spre deosebire de vaporizare, unde schimbarea de volum și ca urmare influența presiunii este foarte mare, la fuziune, variația de volum fiind mică și influența presiunii asupra temperaturii de topire este mică. Variațiile obișnuite ale presiunii atmosferice au o influență neglijabilă asupra temperaturii de fuziune.

Ca și vaporizarea, fuziunea poate fi considerată ca un fenomen reversibil-izoterm cărui îi putem aplica legile termodinamicii. Sistemul fiind calorific izolat, solidul e în echilibru cu lichidul la temperatura de topire t_0 și presiunea p_0 . La o altă presiune p_1 echilibrul e realizat pentru temperatura de fuziune T_1 . Într-o reprezentare grafică p, T obținem o curbă de echilibru, care separă starea lichidă de cea solidă. Curbă de echilibru solid-lichid începe de la punctul triplu δ și se ridică foarte înclinat pe axa Ot întorcând concavitățile ei spre axa Op . Ea se prelungeste nelimitat în direcția δF (fig. 57) putând trece, în unele cazuri, în o regiune de temperaturi mai înalte ca temperatura critică t_c (în zona hipercritică AA').

A treia ecuație a lui Clapeyron (6), aplicată la fuziune se va scrie :

$$L = T (v' - v) \frac{dp}{dT} \quad (10)$$

unde L este acum căldura latentă de fuziune, v' volumul specific al lichidului și v cel al solidului.

Adesea se utilizează ecuația (10) sub forma:

$$dT = \frac{L}{T} (v' - v) dp \quad (11)$$

care ne permite să calculăm deplasarea temperaturii de topire (dT) cu presiunea dp .

Pentru o creștere a presiunii, semnul lui dT depinde de semnul lui $(v' - v)$. În general acest parentez e pozitiv, rezultă că temperatura de fuziune crește cu presiunea.

Pentru apă și bismut $v' - v < 0$; dT și dp au semn contrar: creșterea presiunii produce o scădere a temperaturii de fuziune.

Aplicând relația (8) la apă, cu datele: $L = 79,7$ cal. $v' - v = 1 - 1,09 = -0,09$; $T = 273,2^\circ$ K, găsim că mărimă pre-

siunea cu 20 atm., temperatura de fuziune a gheții devine
- 0,15°C.

11. Cristalizarea unui lichid.

Experiența arată că nu există întârziere în fenomenul de topire. Un cristal se topește totdeauna când l -a încălzit la temperatura corespunzătoare. Din contră, asupra lichidului răcit pînă sub temperatura de cristalizare, se poate ușor observa fenomenul de subrăcire: lichidul rămîne în stare deși ar trebui, normal, să cristalizeze. Și aici, ca și la condensare, intervin germenii de cristalizare, care sînt, în acest caz, mai ales cristale foarte mici ale corpului considerat. Inocularea unui lichid subrăcit prin un germen cristalin, produce imediat cristalizarea întregului lichid și temperatura se ridică brusc la temperatura normală de topire. Hiposulfitul de sodiu, glicerina, sulfurul, stibiul, fosforul, sînt substanțe cu care se poate produce ușor subrăcirea.

În anumite cazuri subrăcirea poate fi menținută înă la temperaturi foarte scăzute, față de temperatura normală de topire, astfel că viscozitatea lichidului crește pînă cînd el capătă consistența unui solid, dar fără să cristalizeze. Obținem ceea ce se numește o sticlă. În general o sticlă se ține prin răcirea rapidă a lichidului subrăcit. Silicații, acidul boric, acidul citric, zaharoza ne dau ușor sticla.

Lavele vulcanice pot rămîne uneori, (depinde de condițiile de răcire) în stare sticloasă, constituind obsidienele.

Topind mineralele care constituie rocile eruptive ale globului și răcindu-le repede s-au obținut mase sticloase pe cînd, printr-o răcire încetă, s-au obținut roci asemănătoare cu cele naturale.

12. Sublimarea.

Toate corpurile solide pot produce, teoretic, vapori fără să treacă prin starea lichidă intermediară. Cantitatea de vapori produși depinde de natura corpului și de temperatura la care se face observația.

Această trecere directă a unei substanțe din starea solidă în starea de vapori se numește sublimare. Unele sub-

stanțe cum sînt: camforul, naftalina, iodul, sublimază aproape la temperatura obișnuită. Altele ca sulfu, fosforul, metalele, produc o cantitate măsurabilă de vapori sublimați numai la temperaturi mai înalte. Astfel fenomenul sublimării este general, dar faptul că se produce sau nu la temperatura ordinară depinde de proprietățile corpului.

Sublimarea, în vas închis este, ca și vaporizarea, un fenomen reversibil. Într-o reprezentare p, T , curba de echilibru δ fig. 57 separă starea de vapori de starea solidă. Ea trece prin punctul de intersecție al curbei de vaporizare δV și al curbei de fuziune δF . Într-adevăr, după legea fazelor, un sistem format din cele 3 stări de agregare ale unui corp pur, nu mai posedă nici un grad de libertate. Echilibrul între cele 3 stări e reprezentat printr-un singur punct δ din planul OT, Op . Acesta e punctul triplu.

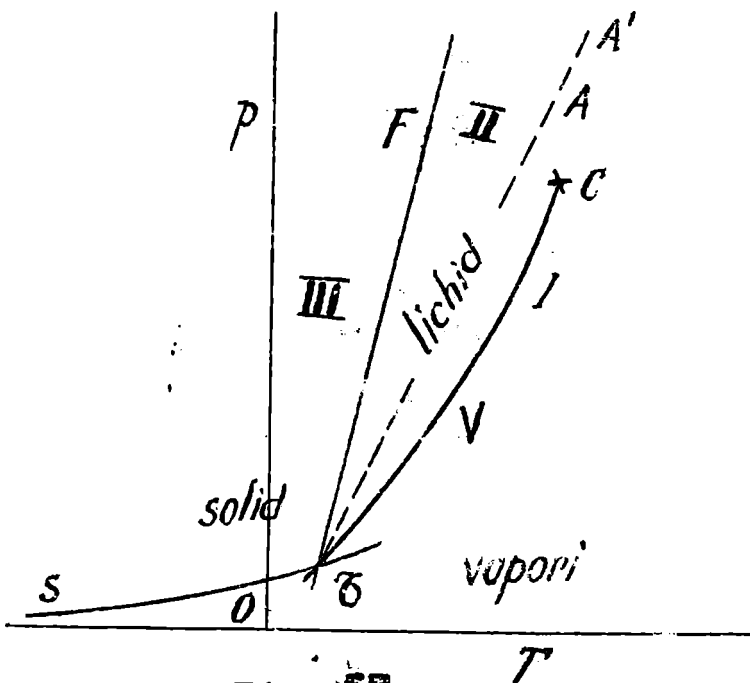


Fig. 57

Curbele de echilibru și cu axele de coordonate împart planul în 3 regiuni: I, II, III în care corpul e respectiv în starea de vapori, de lichid și în starea solidă.

de lichid și în starea solidă.

Scrind potențialele termodinamice ϕ_v, ϕ_l și ϕ_s ale celor 3 stări de agregare, putem defini curbele de echilibru astfel:

curba de vaporizare	δV	:	$\phi_v - \phi_l = 0$
curba de fuziune	δF	:	$\phi_l - \phi_s = 0$
curba de sublimare	δs	:	$\phi_v - \phi_s = 0$

Primele două curbe se taie în

$$\phi_v - \phi_s = 0$$

adică tocmai pe curba de sublimare. Cele 3 curbe trec printr-un singur punct, cum am găsit mai sus. Mai multe puncte tri-

ele pot exista numai cînd faza solidă prezintă mai multe stări alotropice (polimorfism).

În punctul triplu e valabilă relația:

$$L' = L + L \quad (12)$$

unde L' este căldura (latentă) de sublimare. Putem obține corpul în stare de vapori, la temperatura punctului triplu, fie prin sublimare, fie prin topire urmată de vaporizare.

Din cele spuse rezultă că un corp poate sublima numai la temperaturi mai joase decît temperatura punctului triplu; astfel că la temperatura obișnuită ($15^{\circ} - 18^{\circ} \text{ C}$) sublimă numai corpurile al căror punct triplu e situat la o temperatură mai înaltă decît temperatura obișnuită.

Orice corp, fie el solid, lichid sau gazos în condițiunile normale, poate fi făcut să sublimeze dacă -l menținem la o temperatură inferioară temperaturii punctului triplu. Așa de exemplu anhidrida carbonică CO_2 care, la temperatura obișnuită se află în stare de vapori, poate fi făcută să sublimeze. Preparînd prin destindere adiabatică CO_2 solid (zăpadă de CO_2) observăm că aceasta sublimează fără a se topi. Fenomenul se explică prin faptul că temperatura CO_2 solid este -78° C , pe cînd punctul triplu se află la $-56^{\circ},2 \text{ C}$.

Pentru iod, punctul triplu se află situat la $+114^{\circ} \text{ C}$ și $p = 90 \text{ mm Hg}$; ceea ce explică sublimarea lui la temperatura obișnuită.

Pentru apă punctul triplu e situat la $+0^{\circ},0075 \text{ C}$ și

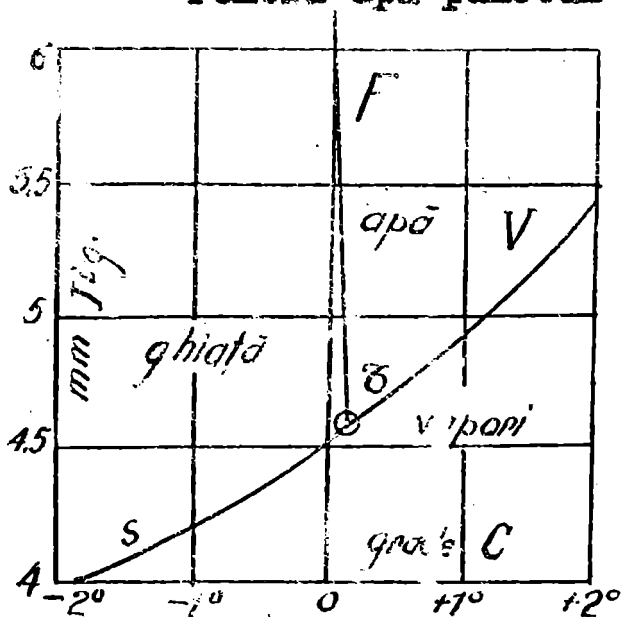


Fig. 58

presiunea $4,64 \text{ mm Hg}$. El este situat foarte aproape de originea axelor de coordonate O_t , O_p . Pentru ca poziția lui să fie clar vizibilă trebuie să facem o reprezentare grafică la scară mare ca în fig. 58. A treia ecuație a lui Clapeyron se poate aplica și la sublimare fenomenul fiind reversibil în vas închis sub forma

$$L' = T (v'' - v) \frac{dp}{dt} \quad (13)$$

unde v'' este volumul specific al vaporilor sublimați, iar v volumul specific al solidului, ambele la temperatura T la care se face sublimarea.

13. Polimorfismul.

Unele substanțe au proprietatea de a se prezenta în forme cristaline diferite, stabile în un anumit domeniu de temperatură și presiune. Acest fenomen, descoperit de Mitscherlich, se numește alotropie sau polimorfism. Fenomenul a fost observat mai întâi la substanțele care prezintă polimorfism sub presiune normală, numai prin variația temperaturii : sulfur (octaedric și prismatic), staniul (alb și cenușiu), carbonul (grafit și diamant), fosforul (alb și roșu), azotatul de amoniu (patric, ortorombic, monoclinic, cubic) ș.a.

O serie întreagă de substanțe polimorfe au fost apoi descoperite prin experiențe la presiuni mari făcute de G. Tammann și mai recent de P.W. Bridgman.

Două forme polimorfe, ale aceluiași corp, au totdeauna proprietăți fizice diferite. Atunci când trecem de la o formă polimorfă la alta, prin o modificare continuă a presiunii sau a temperaturii, o proprietate fizică care prezintă o discontinuitate în variația ei (atunci când se ivește o nouă formă polimorfă). Proprietățile fizice care se observă de obicei sînt capacitatea calorică, volumul, unele proprietăți optice (la cuarț), conductibilitatea electrică, forța e.m. a unei pile în care substanța studiată să constituie un electrod, etc.

Fenomenele de polimorfism sînt reversibile, însă adesea se observă întîrzieri mari la producerea formei noi și trebuie să luăm măsuri pentru ca aceste întîrzieri să fie suprimate prin introducerea germenilor de cristalizare ai formei care trebuie să se producă. În acest caz, mărind sau micșorînd temperatura la presiune constantă, putem produce trecerea din o formă I în o formă II, sau invers. Fie v_I și v_{II} volumele specifice ale celor două forme și L'' căldura care se ivește la

transformarea unui gram de substanță. A treia ecuație a lui Clapeyron :

$$L'' = T (v_I - v_{II}) \frac{dp}{dT} \quad (14)$$

e utilizată mai ales sub forma

$$dT = \frac{T (v_I - v_{II})}{L''} dp \quad (15)$$

care ne permite a calcula deplasarea temperaturii de transformare T cu presiunea, ca și în cazul fuziunii.

14. Exemplu caracteristic.

Sulfurul se prezintă sub formă de octaedri (din sistemul rombic) sau sub formă de prisme (din sistemul monoclinic). Temperatura de transformare polimorfică este de $95^{\circ},4$. Sulfurul prismatic e stabil numai între temperaturile $95^{\circ},4 \rightarrow 119^{\circ}C$ (temp. de topire), pe când sulfurul octaedric e stabil pentru toate temperaturile mai joase de $95^{\circ},4$. La temperatura obișnuită deci, forma stabilă e cea octaedrică; cu toate acestea răcind repede sulfurul topit putem obține, la temperatura ordinară, sulfur prismatic din cauza întârzierii transformării polimorfe; după oțva timp sulfurul prismatic, instabil la temperatura ordinară, se transformă în sulfur octaedric. Dacă în cursul răcirii sulfurului lichid avem grijă să adăugăm mici cristale de sulfur octaedric atunci la $t = 95^{\circ},4$ se produce, fără întârziere, transformarea sulfurului prismatic I în sulfur octaedric II. Căldura de transformare este de 3,2 cal. pentru 1 g, sau 102,4 cal. pentru un mol; iar variația de volum ($v_I - v_{II}$) este de 0,0024 cm³ (p.1 g.). Toate acestea la presiunea normală.

Mărind presiunea, temperatura de fuziune a sulfurului prismatic crește.

Într-o reprezentare grafică Op , OP obținem curbele reprezentate în mod schematic în fig. (39).

Pe ordonate sînt reprezentate presiunile în atm. iar pe abscise temperaturile în grade C începînd de la $+ 70^{\circ} C$. Partea de sus a figurii nu e reprezentată la scară (relativ la presiuni) deoarece aceea ne-ar duce la o figură disproporționată.

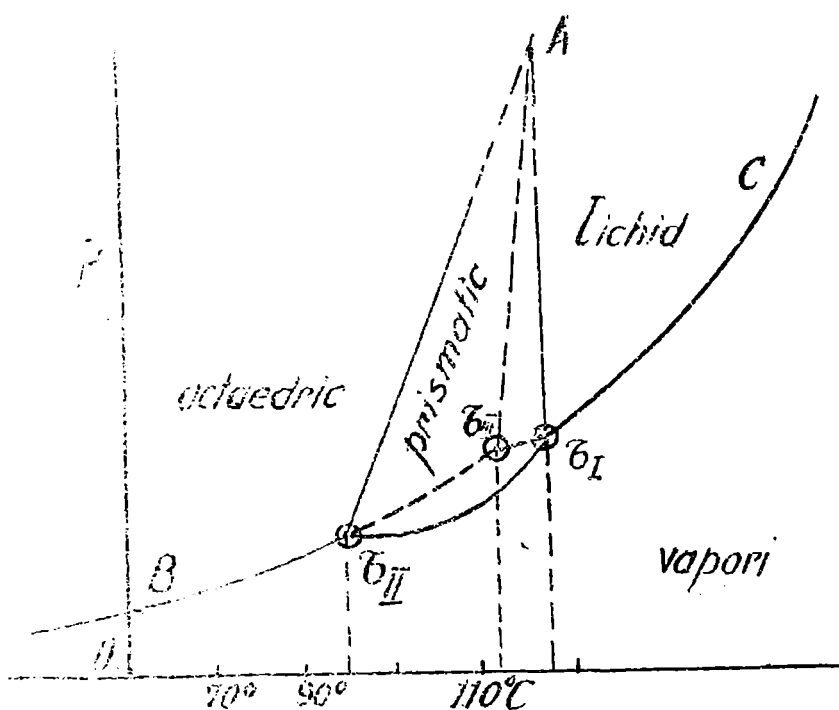


Fig. 59

Linia B δ_{II} reprezintă curba de sublimare a S octaedric; $\delta_{II} \delta_I$ pe aceea a sulfului prismatic; $\delta_I C$ este curba de vaporizare a sulfului lichid; $\delta_I A$ curba de fuziune a sulfului prismatic; $\delta_{II} A$ este curba de echilibru a celor două forme de sulf, ea prezintă variația tempera

turii de transformare polimorfică cu presiunea. În fine, prelungim curba de sublimare a S octaedric pînă la δ_{III} , obținem temperatura de topire a sulfului octaedric. Notăm că, pentru această porțiune $\delta_{II} \rightarrow \delta_{III}$ a curbei, sulful octaedric e instabil, dar poate totuși fi obținut grație fenomenelor de întîrziere de care am vorbit. În acest caz $\delta_{III} A$ este curba de fuziune a S octaedric (pentru stări instabile) și $\delta_{III} \rightarrow \delta_I$ curba de vaporizare a S octaedric instabil.

Am obținut astfel 3 puncte triple: două din ele δ_I și δ_{II} corespund la stări stabile și unul δ_{III} pentru stări instabile. În δ_I avem echilibru simultan: S pr. - S lichid - S vap.; în δ_{II} echilibrul S pr. - S oct. - S vap. iar în δ_{III} echilibru instabil S oct. - S lichid - S vap.

Aplicînd ec. Clapeyron sub forma (15) găsim variația temperaturii de transformare a S oct. - S prisma. cu presiunea (pentru $dp = 1 \text{ atm.}$):

$$dT = \frac{368,5 \cdot 1,013 \cdot 10^6 \cdot 0,024}{4,19 \cdot 10^7 \cdot 3,2} = + 0,06^\circ\text{C}$$

Po cînd experiența ne dă o ridicare a temperaturii de transformare cu $0,05^\circ\text{C}$ pentru o atmosferă. Diferența se explică prin eroarea ce se face la măsura lui ($v_I - v_{II}$).

15. Experiențe la presiuni mari.

Tammann și P.W. Bridgman au făcut experiențe la presiuni mari arătând că la foarte multe substanțe se produc la aceste presiuni forme polimorfe noi.

Tammann a făcut experiențe pînă la 3000 atm. iar Bridgman pînă la 12.000 atm., apoi pînă la 20.000 și în ultimul timp pînă la 50.000 atm. În multe cazuri Bridgman a atins 100.000 atm. În felul acesta s-a descoperit polimorfismul unor azotați care prezintă pînă la 6 forme solide diferite; polimorfismul gheții care se prezintă sub 6 forme cristaline diferite, ș.a.

În cazul gheții formele I, II, III și V sînt stabile la temperaturi mai mici de 0°C . Forma de gheață VI se topește la $+ 80^{\circ}\text{C}$ sub presiunea de 20.000 atmosfere.

Bridgman a arătat că gheața grea, provenită din apa grea poate exista și ea într-un număr de forme cristaline diferite.

Figura 60 arată comportarea apei, la temperaturi mai mici de zero grade și la presiuni pînă la 6000 atmosfere. Se disting formele polimorfe I (gheața ordinară), II, III, V și VI.

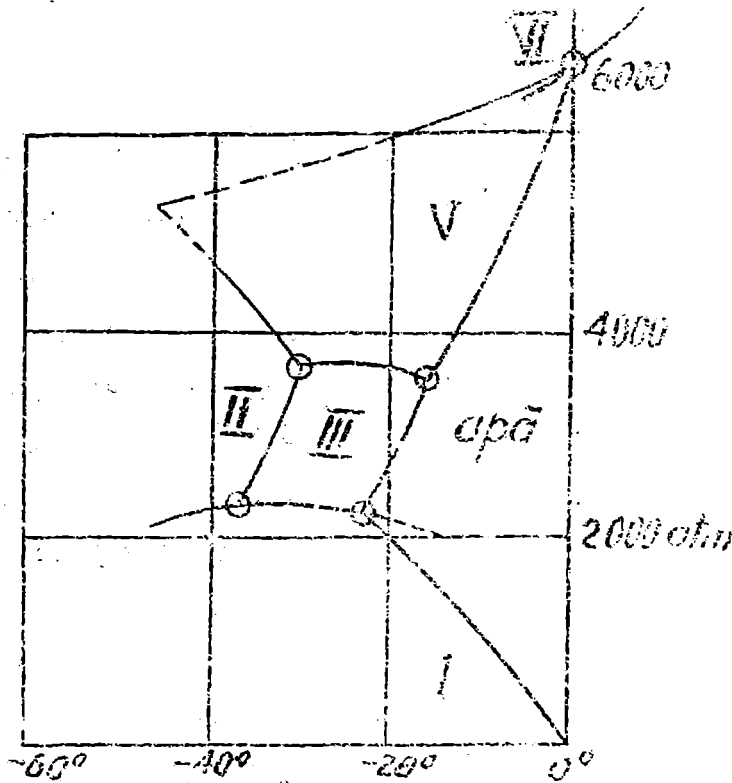


Fig. 60

Cap. XXII

SOLUTII

16. Unele substanțe, în stări de agregatie identice sau diferite, puse în contact pot da naștere unei singure faze omogene. Când unul din componenți e în proporție foarte mare, față de ceilalți, faza omogenă realizată se numește soluție. De cele mai multe ori soluția e lichidă în condițiuni normale de presiune și temperatură. Putem obține însă și soluții solide. Soluțiile de gaze se numesc amestecuri omogene de gaze. Numele de amestec se dă și pentru soluții de un lichid în altul când proporția ambilor componenți e importantă.

Putem avea soluții de gaze în lichide, de lichide în lichide, de solide în lichide sau soluții unde aceste cazuri să fie combinate.

În cele ce urmează, ne vom ocupa de soluțiile lichide și vom considera numai cazul simplu când avem numai două substanțe: solvantul și substanța dizolvată. Când substanța dizolvată e în proporție foarte mică față de solvant soluția se numește diluată, iar în caz contrar soluția e concentrată.

Proporția reciprocă de solvant și substanța dizolvată, care dă unei soluții caracterul de "diluată", depinde de natura substanțelor în prezență. Vom vedea că pentru soluțiile diluate putem stabili legi simple asemănătoare cu legile gazelor. Atât timp cât aceste legi se pot aplica, soluția e diluată.

În cazul soluțiilor care nu dau particule electrizate (ioni), cum e soluție de zahăr în apă, o soluție de 1% poate fi considerată ca o soluție diluată. În cazul unei soluții de NaCl în apă, din contra, chiar o soluție de 1:100.000, arată abateri de la legile soluțiilor diluate.

Concentrarea unei soluții poate fi definită în mai multe feluri. În cele ce urmează vom folosi concentrarea în greutate (m) care e dată de numărul de grame substanță dizolvată în 1 g solvant; $m = \frac{P}{p}$ unde p este cantitatea de substanță în grame dizolvată în P grame solvant.

17. Ridicarea punctului de fierbere.

Considerăm o soluție diluată menținută în vas închis. Prin vaporizare la o anumită temperatură se stabilește deasupra soluției o atmosferă formată din vaporii solvantului. Pentru cazul simplu pe care-l considerăm: substanța solidă dizolvată în lichid, presiunea vaporilor solidului este neglijabilă.

Presiunea de vaporii deasupra soluției are o valoare bine determinată p_s la temperatura T . La aceeași temperatură presiunea de vaporii a solvantului pur este p . Experiența arată că $p_s < p$. Explicarea e următoarea: Dizolvarea e un fenomen care se petrece spontan; prin urmare în cursul acestui proces entropia sistemului crește (Cap. XVIII, § 16). Va crește atât entropia lichidului cât și entropia atmosferei de vaporii. Relația

$$S(p, T) = C_p \text{ Log } T - R \text{ Log } p_s + S'_0$$

aplicată vaporilor soluției ne arată că o creștere a entropiei implică o scădere a presiunii, astfel că $p_s < p$. Rezultă că temperatura T_s de fierbere a soluției e mai mare decât temperatura T_0 de fierbere a solvantului pur: $T_s > T_0$.

Să aplicăm relația (8), § 8, dedusă în studiul vaporizării la 1 mol. soluție. Considerăm căldura latentă de vaporizare a unui mol. solvant din soluție sensibil egală cu căldura latentă L a solvantului pur. (In cele ce urmează L se raportează la un mol. solvant).

$$\frac{d \text{ Log } p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \qquad d \text{ Log } p = \frac{L}{RT^2} dT$$

sau considerînd $d \text{ Log } p$ integrat între presiunile p și p_s iar dT între T_0 și T_s :

$$\text{Log } \frac{p_s}{p} = - \frac{L}{RT_0^2} (T_s - T_0)$$

semnul \ominus pentru că $p_s < p$, cînd $T_s > T_0$.

Sau însemnînd $\theta = T_s - T_0$

$$\theta = - \frac{RT_0^2}{L} \text{ Log } \frac{p_s}{p} \qquad (16)$$

$\frac{P_s}{P}$ fiind o cantitate cu foarte puțin (ϵ) mai mică decât unitatea o putem scrie $\frac{P_s}{P} = 1 - \epsilon$ și $\log(1 - \epsilon)$ dezvoltat în serie, din care luăm primul termen, ne dă

$$\log(1 - \epsilon) = -\epsilon \quad \text{Ecuația (16) devine}$$

$$\theta_z = + \frac{RT_0^2}{L} \cdot \frac{P - P_s}{P} \quad (17)$$

care ne dă ridicarea temperaturii de fierbere a unei soluții în funcție de presiunea vaporilor solventului pur p și presiunea vaporilor soluției p_s . Raportul $\Delta_p = \frac{P - P_s}{P}$ se mai numește coborîrea relativă a presiunii de vapori.

18. Coborîrea punctului de congelare.

În noi analog găsim pentru coborîrea punctului de congelare a unei soluții

$$\theta_c = - \frac{RT_0^2}{L} \cdot \frac{P - P_s}{P} \quad (18)$$

unde L este căldura latentă de congelare (de fuziune) pentru l noi. solvent.

19. Presiunea osmotică a soluțiilor.

O celulă vegetală se umflă dacă o punem în apă distilată, din contra ea devine mai mică dacă o punem în apă sărată. Ori o asemenea celulă e formată dintr-o membrană vegetală care mărginește o soluție de substanțe în apă. Fenomenele observate arată că membrana vegetală lasă să treacă apa (solventul) dar nu și substanțele dizolvate.

O membrană avînd proprietățile descrise se numește membrană semipermeabilă. Se pot realiza membrane semipermeabile sintetice ca de ex. aceea formată de un precipitat gelatinos de ferrocianură cuprie provocat în canaliculele unui vas poros cilindric.

Să punem într-un astfel de vas o soluție de zahăr în apă, să adaptăm la partea superioară a vasului un tub de sticlă și să confundăm totul într-un vas mai mare plin cu apă distilată (fig. 51). Apa distilată va traversa membrana semiper-

osabilă pătrunzând în vasele poros.



Fig. 61

Nivelul soluției se va ridica pînă în N. între 2 puncte M' și M situate la același nivel, dar unul în soluție și altul în apă, există o diferență de presiune care se numește presiune osmotică ($\pi = p' - p$) a soluției.

Presiunea osmotică e măsurată de greutatea coloanei $hd + h'$ ($d - d_0$) unde h' este distanța la care punctul M se află sub nivelul solvantului iar d_0 densitatea solvantului (d , aceea a soluției).

20. Osmoza este un fenomen reversibil.

Să imaginăm dispozitivul din fig. 62.

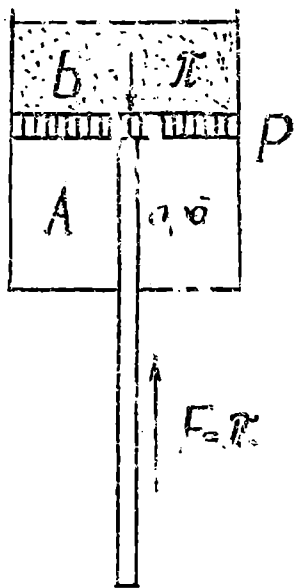


Fig. 62

Un corp de pompă cu secțiunea de 1 cm^2 conține în partea superioară deschisă (B) soluția, iar în aceea inferioară (A) solvantul, separate prin pistonul semipermeabil P.

La temperatura constantă T, apa tinde să treacă prin pereții pistonului pentru a dilua soluția, volumul de apă scade în A și pistonul se mișcă în jos.

Pentru a-l ține pe loc trebuie să e exercităm asupra lui forța π .

Admitem că vaporizarea în B este neglijabilă în cursul

experienței. În asemenea condiții sistemul e în echilibru. Dacă forța F este cu puțină $< \pi$ apa pătrunde în B și pistonul se mișcă în jos efectuând lucrul $\pi \, dv$, unde dv este volumul apei trecute în B. Dacă, invers, $F > \pi$, pistonul se mișcă în sus, și volumul dv de apă părăsește soluția. Dînd lui F valori cu puțină mai mari sau mai mici decît π putem face ca fenomenul să se petreacă într-un sens sau în celălalt. Osmoza e deci un fenomen reversibil.

21. Teoria lui Van't Hoff,

consistă în a aplica soluțiilor legile gazelor.

Moleculele substanței, dizolvate într-un volum dat de solvant, sînt asimilate cu moleculele unui gaz ocupînd același volum. Presiunea osmotică este asimilată presiunii la care ar fi supus gazul.

Legea lui Boyle -Mariotte aplicată la soluții devine:

$$\overset{\rightarrow \text{presiune}}{\pi} v M = R T \quad (19)$$

Aceasta cînd 1 g de substanță e dizolvată în volumul v .

Dacă volumul unui g de solvant este u și în acest volum se află m grame substanță, avem evident $\frac{v}{u} = \frac{1}{m}$ și ecuația (19) devine:

$$\pi u M = m R T \quad (20)$$

care e formula lui Van't Hoff. Ea ne permite să calculăm presiunea osmotică a soluției în funcție de cantități cunoscute.

Am văzut că, chiar la gaze, ec. Boyle-Mariotte nu se aplică riguros. Cu atît mai mult la soluții trebuie să ne așteptăm la abateri de la ec. (20).

În nici un caz ecuația lui Van't Hoff nu se va aplica la soluții concentrate. De asemenea soluțiile de electroliți arată totdeauna o presiune osmotică mai mare decît aceea calculată cu ajutorul ecuației lui Van't Hoff. Acest fenomen se explică prin disocierea parțială a moleculelor dizolvate în ioni.

22. Aplicarea la crioscopie.

În § 18 am găsit coborîrea θ_c a punctului de congelare a unei soluții în funcție de coborîrea relativă a presiunii de vapori.

Considerarea presiunii osmotice ne va permite să exprimăm pe θ_c în funcție de concentrarea soluției.

Revenind la sistemul descris în § 20 fig. 62, presupunem că am coborît temperatura puțin mai jos de temperatura T de congelare a soluției, astfel ca în compartimentul B să avem la suprafața soluției o mică cantitate de cristale de solvant

Sistemul e în echilibru determinat de temperatura T și de volumul v al solvantului din compartimentul A.

Să lăsați pistonul să coboare pînă pătrunde în soluția volatilă y al unui gram de solvant; pentru ca echilibrul să se mențină trebuie ca volumul corespunzător de solvant din soluție să cristalizeze. Prin umplere 1 g solvant (volumul u), cristalizează în B degajînd căldură L .

Ca și la vaporizare (Cap. XXII, § 6) unde am avut $l = \frac{L}{v'-v}$, vom avea acum $l = \frac{L}{u}$ care, cu l-a ec. Clapeyron aplicată la osmoză:

$$l = T \frac{d\pi}{dT} \quad \text{ne dă} \quad \frac{L}{u} = T \frac{d\pi}{dT} \quad \text{sau}$$

$$d\pi = \frac{L}{u} \cdot \frac{1}{T} dT \quad (21)$$

Facem aproximația de a pune în (21) în loc de T (temperatura de congelare a soluției) pe T_0 care e temperatura de congelare a solvantului pur. Integrînd între $T \rightarrow T_0$ și însemnînd $(T_0 - T) = \theta_c$:

$$\pi = \frac{L}{uT_0} \times \theta_c \quad \text{sau} \quad \theta_c = \pi u \frac{T_0}{L} \quad (21 \text{ bis})$$

Inlocuînd $\pi u = \frac{n}{M} R T_0$, valoare dedusă din formula lui Van't Hoff aplicată la temperatura T_0 :

$$\theta_c = - \frac{RT_0^2}{L} \cdot \frac{n}{M} \quad (22)$$

Semnul e negativ fiindcă L este căldură degajată; L corespunde la 1 g solvant. Pentru 1 mol. de solvant de greutate moleculară M' vom scrie, dacă I_M reprezintă căldura de fuziune a 1 mol. solvant ($I_M = M'L$):

$$\theta_c = - \frac{RT_0^2}{I_M} \cdot \frac{nM'}{M} \quad (23)$$

această relație și cu ec. 18 ne dă însemnînd

$$\frac{p - p_s}{p} = \Delta_p \quad ; \quad \Delta_p = \frac{n M'}{M} \quad (24)$$

Cînd solvantul este apa coeficientul $\frac{RT_0^2}{L}$ din ec. (22) are valoarea numerică:

$\frac{RT_0^2}{L} = 1,986 \frac{(273,2)^2}{79,7} = 1854$ astfel că ec.(22) devine pentru soluții în apă:

$$\theta_c = 1854 \frac{m}{M} \quad (25)$$

formulă care ne permite să calculăm coborîrea punctului de congelare a soluției în funcție de concentrare (m).

Formula (24) ne permite să calculăm coborîrea relativă a tensiunii de vapori Δp în funcție de concentrare. În aceste formule concentrarea m a soluției e exprimată în grame la cm c solvant.

23. Ebulioscopie.

Pe cale asemănătoare se găsește ridicarea θ_f a temperaturii de fierbere a unei soluții :

$$\theta_f = \frac{RT_0^2}{L} \frac{m}{M} \quad (26)$$

unde T_0 este temperatura de fierbere a solvantului pur și L căldura lui de vaporizare (p.1 gram).

Pentru apă:

$$\frac{RT_0^2}{L} = 1,986 \frac{(372,2)^2}{539} = 510 \text{ astfel că ec. (26) devine:}$$

$$\theta_f = 510 \frac{m}{M} \quad (27)$$

24. Legile lui Raoult.

F.M. Raoult, bazat pe un mare număr de experiențe, a găsit relațiile (24), (25) și (27) înainte ca ele să fi fost demonstrate, ca mai sus, pe cale termodinamică.

Raoult scria aceste relații sub forma:

pentru tonometrie $\Delta p = M' \frac{m}{M}$

pentru crioscopie $\theta_c = K \frac{P}{P} \cdot \frac{1}{M}$

pentru ebulioscopie $\theta_f = K' \frac{P}{P} \frac{1}{M}$

unde p este cantitatea de substanță în grame dizolvată în P grame solvant. Deoarece $n = \frac{p}{M}$ relațiile lui Raoult sînt identice cu cele demonstrate mai sus. Coeficienții K și λ au fost determinați de Raoult pe cale experimentală.

Din legile lui Raoult putem trage imediat concluzii de urăitoare: Dacă dizolvăm în cantitatea P grame de apă 1 mol. grame din o substanță carecare (care însă să nu dea ioni în soluție) $p = M$ și

$$\theta_c = K \frac{1}{P}$$

ceea ce se exprimă și astfel: Dacă într-o cantitate dată de solvant dizolvăm o moleculă - gram, din orice substanță obținem totdeauna aceeași coborîre a punctului de congelare.

Aceeași concluzie e valabilă și pentru ridicarea punctului de fierbere și pentru scăderea relativă a presiunii de vapori.

Pentru o moleculă-gram substanță, dizolvată în 1000 g apă distilată

$$\theta_c = -1^{\circ},854 \text{ C} \quad \text{și} \quad \theta_f = 0^{\circ},510 \text{ C}$$

Aceste valori se numesc coborîrea moleculară a punctului de congelare și ridicarea moleculară a punctului de fierbere.

Pentru alți solvanți decît apa s-au găsit, pentru constanta crioscopică K , valorile:

acid acetic $K = 3900$; acid formic $K = 2900$;

benzen $K = 5000$ în medie.

Legile lui Raoult permit determinarea greutății moleculare a unei substanțe măsurînd pe θ_c sau pe θ_f . Această determinare se face de obicei crioscopic (θ_c) deoarece temperatura de congelare variază neînsemnat cu presiunea atmosferică și pentru că $\theta_c > \theta_f$. În relația lui Raoult se măsoară exact p , P și θ_c ; se utilizează valoarea cunoscută a lui K și se deduce valoarea greutății moleculare a substanței dizolvate. Temperatura de congelare trebuie determinată cu o precizie de 1/100 grade C.

Relațiile lui Raoult permit de asemenea calcularea

căldurii de fuziune L sau a celei de vaporizare \mathcal{L} prin măsura lui θ_c sau θ_f și cunoașterea celorlalte mărimi din formulă.

25. Exemple numerice.

1) Care e coborîrea punctului de congelare a unei soluții de 4,465 g zahăr de trestie dizolvat în 100 g apă distilată? $M = 342$

$$\theta_c = K \frac{P}{P.M} = 1854 \frac{4,465}{100 \cdot 342} = - 0^{\circ},245 \text{ C}$$

2) Care este, la temperatura de 100° C presiunea vaporilor unei soluții de 1 mol. gram zahăr în 1000 g apă distilată? $m = \frac{342}{1000}$

$$\Delta p = \frac{p - p_s}{p} = \frac{M' \cdot m}{M} = \frac{18}{342} \cdot \frac{342}{1000} = 0,018$$

Dacă presiunea este măsurată în atmosfere

$$p = 1 \quad 1 - p_s = 0,018 \text{ atm.} \quad \underline{p_s = 0,981 \text{ atm.}}$$

3) În 1000 g apă distilată se dizolvă atît zahăr pînă cînd temperatura de fierbere a soluției se ridică cu 1° C (sub presiunea normală). Care e presiunea osmotică a soluției formate?

Utilizăm relația (21 bis) aplicată la ridicarea punctului de fierbere și în care punem $u = \frac{1}{D}$, unde D este densitatea solvantului :

$$\pi = \frac{\mathcal{L} D}{T_0} \theta_f \quad \text{cu datele:}$$

$$\mathcal{L} = 539 ; \quad D = 1 ; \quad \theta_f = 1 ; \quad T_0 = 373,2$$

obținem:

$$\pi = \frac{539 \cdot 4 \cdot 19 \cdot 10^7}{373,2} \text{ dine sau } \underline{60 \text{ atm.}}$$

4) În apă se dizolvă atît zahăr pînă cînd punctul de congelare a soluției coboară cu $0^{\circ},5$. Care e presiunea osmotică a soluției ?

Utilizăm relația (21 bis) cu $u = \frac{1}{D}$

$$\pi = \frac{L \cdot D}{T_0} \cdot \theta_c = \frac{79,7 \cdot 4 \cdot 19 \cdot 10^7 \cdot 0,5}{273,2 \cdot 1 \cdot 013 \cdot 10^6} = \underline{6 \text{ atmosfere}}$$

EXERCITII.

(Probleme)

La Cap. I.

1. Să se arate că relația lui Boltzmann, care dă legătura dintre energia de mișcare a atomilor și temperatura absolută a unui gaz monoatomic, este omogenă.

R.

$$\frac{m v^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N}$$

In membrul I dimensiunile energiei de mișcare sînt:

$$M (L T^{-1})^2 \quad \text{sau} \quad M L^2 T^{-2}$$

In membrul II, R const. abs. a gazelor are dimensiunile unui lucru mecanic. Intr-adevăr după Boyle-Mariotte $p V = R T$ unde presiunea atmosferică are dimensiunile $\frac{F}{S} = \frac{M L T^{-2}}{L^2} = M L^{-1} T^{-2}$ deci

$p V = (M L^{-1} T^{-2}) L^3 = M L^2 T^{-2}$, iar $\frac{3}{2N} T$ are dimensiunile 1, astfel că relația lui Boltzmann se scrie dimensional:

$$M L^2 T^{-2} = M L^2 T^{-2}$$

adică este omogenă.

La Cap. II.

2. Rezistența electrică a unui termometru cu fir de platină are valorile 1Ω ; 1,39Ω și 2,82Ω la temperaturile 0° ; 100° și 500° C. Să se calculeze valoarea constantelor a și b din formula care nedă variația rezistenței termometrului cu temperatura.

R.

$$R_t = R_0 (1 + at + bt^2)$$

$R_0 = 1$; se formează și se rezolvă sistemul de ecuații:

$$R_{100} = 1 + a 100 + b 100^2 = 1,39\Omega$$

$$R_{500} = 1 + a 500 + b 500^2 = 2,82\Omega$$

găsind: $a = 3,96 \cdot 10^{-3}$; $b = -6,4 \cdot 10^{-7}$

3. Forța e.m. a unui cuplu termoelectric Le Châtelier e dată de relația (§ 6) : $e = -a + bt + ct^2$ (1)

Intre $250^\circ - 1100^\circ$ C, constantele au valoarea :

- $a = -310$; $b = 8,05$ și $c = 0,0017$, pentru care f.e.m. se obține în microvolți ($1 \mu V = 10^{-6}$ V).

Se cere f.e.m. și sensibilitatea cuplului la temperaturile 300° , 600° și 1100° C.

R. Sensibilitatea $s = \frac{de}{dt} = b + 2ct$ (2)

Înlocuind constantele în formulele (1) și (2) obținem

t° C	In microvolți	
	e	s
300	2258	9,07 $\mu V/1^\circ$
600	5132	10,1
1100	10602	11,79

La Cap. III.

4. Într-un calorimetru cu 100 g apă, la temperatura inițială $t_0 = 15^\circ$ C, s-a introdus o bilă de plumb de 100 g la $t' = 100^\circ$; temperatura finală a apei a devenit $t = 17^\circ$. Se cere căldura specifică a Pb. Valoarea în apă a calorimetrului este

$A = 25$ g.

R. § 12.

$P c(t' - t) = (m + A)(t - t_0)$ (3)

unde, înlocuind datele problemei, găsim $c = 0,031$

5. Într-un calorimetru cu bloc de cupru (în loc de apă) se introduce aceeași bilă de Pb din problema precedentă și la aceeași temperatură. Masa blocului $m = 1000$ g, căldura specifică a Cu $c' = 0,092$, temp inițială $t_0 = 15^\circ$, temp. finală $t = 17^\circ$, iar $A = 33$.

Se cere căldura specifică a Pb.

R. $P.c(t'-t) = (m c' + A)(t - t_0)$ (4)

cu datele problemei obținem, ca mai sus $c = 0,031$

6. Intr-un calorimetru electric care conține 2ℓ petrol s-a trecut, timp de 5^m, un curent de 0,5 A sub 110 volți. Temperatura s-a ridicat de la 15° la 20° C. Densitatea petrolului $\rho = 0,85$. Se cere căldura lui specifică. Constanta calorimetrului (A) o socotim cuprinsă în cantitatea dată de petrol.

R. Relația (17), § 18 ne dă

$$c = \frac{v \cdot i \cdot \theta}{J \cdot m (t - t_0)} \quad (5)$$

unde v este dat în volți, i în amperi, θ în secunde

$$J = 4,19 \text{ Joule} \quad c = 0,47$$

7. Cu ajutorul unui încălzitor electric, care funcționează sub 110 volți x 4 amp., vrem să vaporizăm jumătate dintr-un litru de apă, care se află într-un calorimetru la 20°C.

a) Cât timp trebuie să funcționeze încălzitorul

b) Câți Kw oră se consumă

Valoarea în apă a calorimetrului este înglobată în cantitatea de apă care s-a dat. Calorimetrul împiedică pierderile de căldură în timpul experienței.

R.

La relația de forma (5) trebuie să mai adăugăm termenul corespunzător căldurii de vaporizare a apei (L_{100}):

$$\frac{v \cdot i \cdot \theta}{J} = m (t_f - t_0) + \frac{m}{2} L_{100}$$

$$m = 1000 ; L_{100} = 536 \text{ cal. deci :}$$

$$\frac{110 \cdot 4 \cdot \theta}{4,19} = 1000 \cdot 80 + 500 \cdot 536$$

a) $\theta = 3320 \text{ sec.} = 0,92 \text{ ore}$

b) $110(\text{volți}) \times 4 (\text{amp}) \times 0,92 = 0,4 \text{ Kw-oră.}$

8. Un radiator electric funcționează cu 110 V x 6 A.

Cât timp trebuie să debiteze într-o cameră de 60 mc pentru a încălzi aerul de la 15° la 20° C. Căldura, admitem că servește numai la încălzirea aerului.

R.

Ne folosim de relația (5) unde $c_p = 0,24$ este căld. specifică a aerului.

Greutatea aerului este $60 \times 1.285 = 77.1$ kg unde $\rho_{17} = 1,285$ este densitatea la 17° calculată din

$$\frac{v_t}{v_0} = \frac{\rho_0}{\rho_t} \quad \text{și} \quad \frac{v_t}{v_0} = 1 + \alpha_t$$

$$\theta = \frac{c_p \cdot J \cdot m (t - t_0)}{v \cdot i} = \frac{0,24 \cdot 4,19 \cdot 77100 \cdot 5}{110,6} = 580 \text{ sec.}$$

9. Pentru a etalona un calorimetru Bunsen, s-au turnat în eprubeta aparatului 5 g apă, la 30° C și s-a observat că mercurul se retrage cu $n' = 15$ div. ale scării gradate. După ce s-a scos apa s-a pus 10 g alcool la 40° C și mercurul s-a retras cu $n = 23$ div. Se cere căldura specifică a alcoolului.

R. La etalonare, o diviziune a scării valorează

$$\frac{m t'}{n'} = \frac{5 \cdot 30}{15} = 10 \text{ cal.}$$

Relația p.c.t. = $n \cdot 10$ ne dă căldura specifică

$$c = \frac{n \cdot 10}{p \cdot t} = \frac{23 \cdot 10}{400} = \underline{0,57}$$

La Cap. V.

10. Se cere volumul ocupat de 5 gr aer la $t = 100^\circ$ C și sub presiunea de 2 atm.

R. $p v = m r T$

$$v = \frac{m r T}{p} = \frac{5 \cdot 87 \cdot 10^6 \cdot 373}{2.1,013 \cdot 10^6} = \underline{2640 \text{ cm c.}}$$

sau : $p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$

$$v = \frac{v_0}{2} \left(1 + \frac{100}{273} \right) \quad \text{care cu } v_0 = \frac{5}{0,001293} \text{ ne dă}$$

$$v = 2640 \text{ cm c.}$$

11. Admițînd valabilitatea ecuației Van der Waals să se arate că, pentru orice gaz real:

$$\frac{R T_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3} = 2,66 \quad (6)$$

unde $R = \text{const. abs. a gazelor}$ și v_c volumul critic al unei molecule gram de gaz.

R. Ecuația (43) § 33 se poate scrie $r T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$

iar ecuația (42) și (44) dau: $p_c v_c = \frac{3}{27} \frac{a}{b}$ de unde:

$$\frac{r T_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3} \text{ sau, înmulțind cu greutatea moleculară } M \text{ la numărător și numitor obținem pe (6)}$$

11 bis. Cunoscîndu-se presiunea critică $p_c = 73 \text{ atm.}$ temperatură critică $t_c = 31^\circ \text{ C}$ și densitatea în raport cu aerul $D = 1,529$ a anhidridei carbonice, se cere valoarea constantelor a și b din formula lui Van der Waals, exprimate în unități cgs.

R. În § 34 am găsit:

$$b = \frac{v_c}{3}; \quad a = 3 p_c v_c^2 \text{ și } r = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_c v_c}{T_c}$$

Pentru r vom lua valoarea calculată după ecuația (34) § 27: $r = \frac{r_a}{D}$ unde $r_a = 2,87 \cdot 10^6 \text{ ergi}$

$$\text{Găsim } r = 1,87 \cdot 10^6 \text{ ergi}$$

care, introdusă în locul lui r din relația de mai sus ne dă:

$$v_c = \frac{3}{8} \frac{r T_c}{p_c} = \frac{3}{8} \frac{1,87 \cdot 10^6 \cdot 304}{73 \cdot 1,013 \cdot 10^6} = 2,89 \text{ cm c}$$

de unde $b = \frac{2,89}{3} = 0,96 \text{ cm c}$

iar $a = 3 \cdot 73 \cdot 1,013 \cdot 10^6 \cdot 2,89^2 = 1,86 \cdot 10^6 \text{ dina}$

12. a) Să se calculeze constanta r pentru gazele CO, Ar, O₂, N₂, He și H₂ a căror densitate în raport cu aerul este

respectiv: 1,529; 1,379; 1,105; 0,967; 0,1581 și 0,0695.

b) Știind că aerul este format, în greutate, din 23,2% O₂, 75,5% N₂ și 1,3% Ar să se găsească valoarea lui p aer

R. a) ec. (34), § 27.

$$r' = \frac{r}{D} \quad r'(\text{CO}_2) = \frac{2,87 \cdot 10^6}{1,529} = 1,87 \cdot 10^6 \text{ ergi}$$

La fel (în milioane ergi)

$$r'(\text{Ar}) = 2,08; \quad r'(\text{O}_2) = 2,58; \quad r'(\text{N}_2) = 2,16$$

$$r'(\text{He}) = 20,8 \quad \text{și} \quad r'(\text{H}_2) = 41,5$$

b) $r_a = \frac{\sum g_i \cdot r_i}{100}$ unde g_i este procentul în greutate dintr-un gaz care formează amestecul (aer) de greutate totală

$$r_a = \frac{(23,2 \cdot 2,58 + 75,8 \cdot 2,96 + 1 \cdot 2,08) \cdot 10^6}{100} = 2,87 \cdot 10^6 \text{ ergi}$$

La Cap. VII.

13. a) De la ce înălțime trebuie să cadă o greutate de cositor pentru a se topi, Admitem că toată energia potențială se transformă în căldură.

Datele :

$$c = 0,052; \quad t(\text{topire}) = 232^\circ \text{C} ; \quad L = 14,5 \text{ cal.}$$

$$t_0 = 0^\circ \text{C.}$$

R. $\zeta = J \cdot Q$

Unități alese: Kg ; m.

$$p h = J [p c (t - t_0) + p L]$$

$$h = 427 (0,052 \cdot 232 + 14,5) = 11.310 \text{ m.}$$

b) Aceeași problemă pentru Pb cu datele :

$$c = 0,031 \text{ cal} ; \quad t = 327 \quad ; \quad L = 5,92 \text{ cal.}$$

$$R. \quad h = 6856 \text{ m.}$$

14. Un obuz de 10 kg. este aruncat vertical cu o viteză de 300 m/sec. Căzând înapoi pe sol, se cere echivalentul în calorii a energiei câștigate.

$$R. \quad \frac{m v^2}{2} = m g h \quad h = \frac{300^2}{2 \cdot 981} = 4580 \text{ m.}$$

$$Q = \frac{\mathcal{Q}}{J} = \frac{p h}{427} = \frac{10 \cdot 4580}{427} = 107 \text{ Kg cal.}$$

15. O bilă de oțel e lăsată să cadă deasupra unui plan parțial elastic, de la o înălțime de 20 m; ea sare înapoi pînă la jumătatea înălțimii de cădere. Admițînd că planul nu se încălzește, să se calculeze ridicarea de temperatură a bilei (G. Bruhat).

R. Problema se poate rezolva în cazul general.

Fie h înălțimea de cădere; h' înălțimea la care a sărit înapoi; m masa bilei; c căldura ei specifică și θ ridicarea de temperatură.

$$\mathcal{Q} = J \cdot Q.$$

$$m \cdot g (h - h') = m c \theta \quad \text{însemnînd} \quad \frac{h}{h'} = n$$

$$\theta = \frac{g h}{J c} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (6)$$

După valoarea lui n , θ poate varia de la valoarea maximă $\frac{g h}{J c}$ pentru $n = \infty$, pînă la valoarea 0, pentru $n = 1$.

În cazul problemei date $c = 0,11$, $n = 2$ și

$$\theta = \frac{981 \cdot 20 \cdot 00}{4,19 \cdot 10^7 \cdot 0,11} \cdot \frac{1}{2} = 0^{\circ},21 \text{ C.}$$

16. Într-o experiență a lui Joule, pentru măsurarea lui J , prin agitarea apei din calorimetru, se dau: $P = 2 \text{ kg}$ fiecare $p = 100 \text{ g}$ și $h = 4 \text{ m}$.

De cîte ori trebuie să cadă greutatea, pentru ca 1/4 l apă din calorimetru să se încălzească cu 1°. În masa dată a apei e înglobată și valoarea în apă a calorimetrului.

R. § 3 ec. (4)

$$n(2P - p)h = J m (t' - t) \quad (7)$$

Alegînd ca unități Kg și metrul și observînd că $t' - t = 1$

$$n = \frac{427 \cdot 0,25}{(4 - 0,1)4} = 6,8$$

adică de 7 ori.

17. O cantitate de mercur curge dintr-un vas în altul de la o diferență de nivel de 3 m., astfel ca diferența de nivel să rămînă sensibil constantă și căldura să nu se piardă. Care e diferența de temperatură obținută? Pentru mercur $c = 0,033$ cal.

$$R. \mathcal{C} = m g h = m \cdot 981 \cdot 300 = m \cdot 29,43 \cdot 10^4 \text{ ergi}$$

$$Q = \frac{m \cdot 29,43 \cdot 10^4}{4 \cdot 19 \cdot 10^7} = m \cdot 7 \cdot 10^{-3} \text{ cal.}$$

$$dt = \frac{7 \cdot 10^{-3}}{0,033} = \underline{0,21}$$

18. Experiența lui Hirn.

O bilă de Pb de 50 g este suspendată între 2 blocuri grele A, B, suspendate de o grindă orizontală. Blocul A este ridicat cu 50 cm deasupra poziției de echilibru și lăsat să revie turtind bila între blocuri. După șoc, blocul A este respins pînă la o înălțime de 10 cm, iar blocul B pînă la 20 cm. Imediat după lovire bila de Pb cade într-un calorimetru cu 100 g apă. Val. în apă a calorimetrului $\sum c p$ este socotită în cele 100 g apă. Se cere: la ce temperatură se ridică apa din calorimetru. Date: t inițială pentru Pb și apă = 15°C; $c(\text{Pb}) = 0,031$; greutatea blocurilor: (A) $P_1 = 500$ kg; (B) $P_2 = 250$ kg.

R. Lucrul :

$$\begin{aligned} &= P_1 h - P_1 h' - P_2 h'' = 500 \cdot 0,5 - 500 \cdot 0,1 - 250 \cdot 0,2 \\ &= 150 \text{ kg.m.} \end{aligned}$$

$$Q = \frac{150}{427} = 0,35 \text{ kg cal} = 350 \text{ cal.}$$

Temp. plumbului:

$$Q = p \cdot c(t - 15)$$

$$t = \frac{350}{p \cdot c} + 15 = 241 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Temp. apei din calorimetru:

$$p c (t - 15) = 100 (t' - 15)$$

$$1,55 \cdot 225 = 100 t' - 1500$$

$$t' = \frac{1850}{100} = 18,5 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

La Cap. VIII

19. Să se calculeze răcirea anhidridei carbonice prin efectul Joule-Thomson pentru o variație de presiune de 10 atmosfere, la temperatura inițială de 18°C ; cu datele găsite în problema precedentă Nr. 11.

$a = 1,86 \cdot 10^9$ dine ; $b = 0,96$ cm c. ; $r = 1,87 \cdot 10^6$ ergi ;
se mai dă $c_p = 0,20$ (la 18°)

R. § 20 rel. 20

$$dt = \frac{1}{J \cdot c_p} \left(\frac{2a}{rT} - b \right) dp$$

$$dt = \frac{1}{4,19 \cdot 10^7 \cdot 0,2} \left(\frac{2 \cdot 1,86 \cdot 10^9}{1,87 \cdot 10^6 \cdot 291} - b \right) 10 \cdot 1,013 \cdot 10^6$$

$$dt = 7^\circ,1$$

20. Să se calculeze temperatura de inversiune pentru hidrogen, supus la destinderea Joule - Thomson; cu datele $a = 60,6 \cdot 10^9$ dine, $b = 13,23$ cm c., $r = 41,5 \cdot 10^6$ ergi.

$$R. \quad \frac{2a}{rT} - b = 0 \quad T = \frac{2a}{rT}$$

$$T = \frac{2 \cdot 60,6 \cdot 10^9}{13,23 \cdot 41,5 \cdot 10^6} = 220^\circ \text{ K} = 53^\circ \text{ C.}$$

La Cap. IX.

21. Un volum de aer se destinde adiabetic măria - du-și volumul de 2 ori, apoi de 3, de 4, de 5, de 10 și de 100 ori. Temperatura inițială fiind, pentru fiecare caz $0^{\circ} C$, se cer temperaturile finale.

R. Se aplică, § 24, relația

$$T = T_0 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\gamma-1} = 273 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{0,4}$$

Se obține astfel temperaturile finale în grade absolute. Se transformă în centigrade :

Gradul de detentă	Scăderea de temperatură
2	- 66,2 C
3	- 97
4	-116
5	-129,3
10	-164,2
100	-229,6

Dacă vrem să facem același calcul pentru alte gaze, ținem seama de faptul că $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ are valoarea apropiată

tă 1,4 pentru gazele biatomice (H_2, O_2, N_2); pentru cele monoatomice (vap. de Hg, gaze nobile) $\gamma = 1,66$; p. CO_2 , $\gamma = 1,30$.

22. Un volum de aer este compresat adiabetic pînă la dublarea presiunii. Cu cît s-a încălzit gazul ? Temperatura inițială fiind $0^{\circ} C$.

$$R. \quad T = T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 273 \left(\frac{2}{1} \right)^{0,286} = 333^{\circ} K = 60^{\circ} C.$$

Cu valorile date în exercițiul 17, pentru γ , se poate calcula încălzirea adiabetică a altor gaze, la diferite grade de compresiune.

23. Să se deseneze pe hirtie mm diagrama destinderii izoterme, la 0° C, a 1 l aer care a fost comprimat inițial la 5 atm și s-a destins până la 1 atm.

Să se calculeze grafic lucrul efectuat.

Scara pres., 1 cm = 1 atm; scara vol., 1 cm = 100 cm c.

R. Relația lui B.M. $p_0 v_0 = p v$ ne permite să calculăm izoterma de 0° C, prin puncte :

p	1	1,5	2	3	4	5	atm
v	1	0,66	0,5	0,33	0,25	0,2	litri

Lucrul este dat de aria $A = A M N B A$. Găsim $A = \sim 16 \text{ cm}^2$ și cum $10 \text{ cm}^2 = 1 \text{ l} - \text{atm}$.

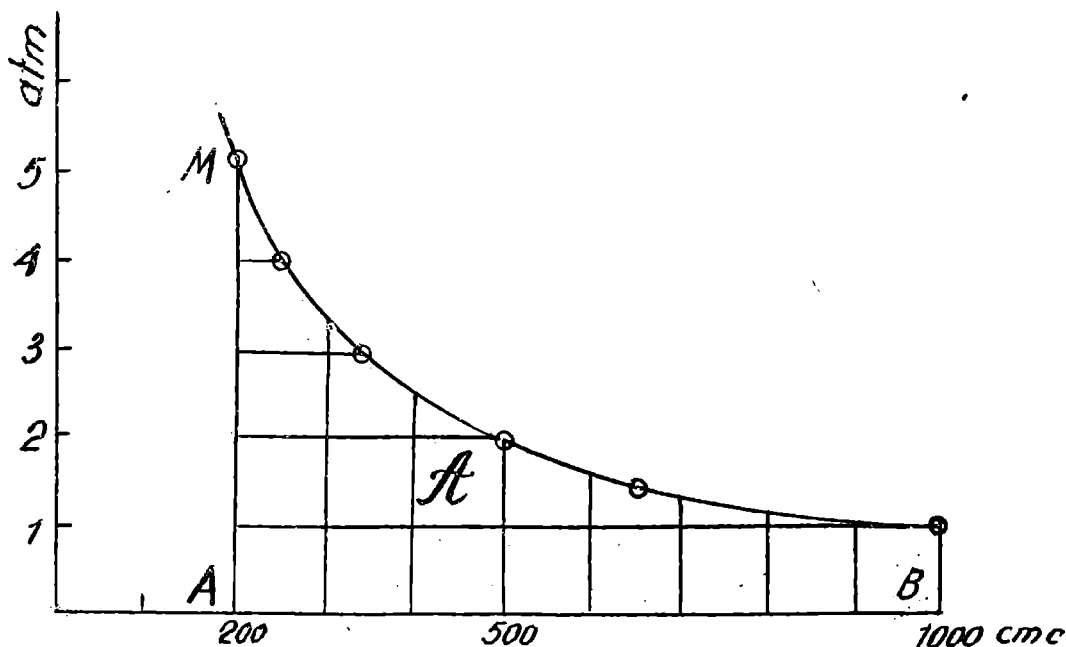


Fig. 63

$$\mathcal{L} = 1,60 \text{ litri} - \text{atm.}$$

Direct, calculăm lucrul observînd că masa aerului este 1,293 g.

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= m r T_0 \text{Log} \frac{v_0}{v} = 1,293 \cdot 2,87 \cdot 10^6 \cdot 273 \cdot 2,3 \text{Log} 5 = \\ &= 1660,10^6 \text{ ergi} \end{aligned}$$

$$\mathcal{L} = \frac{166}{9,81} = 16,9 \text{ kg m.}$$

$$\mathcal{L} = \frac{16,9}{10,3} = 1,64 \text{ l} - \text{atm.}$$

Pentru că 1 l -atm este $p_0 v_0 = 1,013 \cdot 10^6 \cdot 1000 =$
 $= 1,013 \cdot 10^9$ ergi
 $= \frac{101,3}{9,81} = 10,3 \text{ kg.m}$

24. Care este lucrul maxim pe care 1 dm³ de CO₂ îl poate efectua într-o destindere adiabatică, temperatura inițială fiind 0° C.

$\gamma^v = 1,3$ $r = 1,87 \cdot 10^6$ (vezi ex. 10) $D = 1,53$

Lucrul maxim § 25, ec. (14) este

$\sigma_{\max} = m \cdot \frac{r T_0}{\gamma^v - 1} = 1,97 \cdot \frac{1,87 \cdot 10^6 \cdot 273}{0,3} = 3330 \cdot 10^6$ ergi

La Cap. X.

25. Să se calculeze viteza sunetului în aer la temperatura de 15° C.

R. $U_{15^\circ} = \sqrt{\frac{\gamma p_0 (1 + \alpha t)}{\rho_0}}$; $\rho_0 =$ densit. abs. a aerului

$U_{15^\circ} = \sqrt{\frac{1,4 \cdot 1,013 \cdot 10^6 (1 + \frac{15}{273})}{0,001293}} = 340,00 \text{ cm/sec}$
 $= 340 \text{ m/sec.}$

Pentru 0° C se găsește $U_0 = 331 \text{ m/sec.}$

26. Să se calculeze raportul $\gamma^v = \frac{c_p}{c_v}$ pentru CO₂ știind că viteza sunetului în acest gaz este, la 0° C, $U_0 = 254 \text{ m/sec.}$

R. Ne folosim de rel. (5) § (31)

$\gamma^v = \gamma \left(\frac{U'}{U} \right)^2 D = 1,4 \left(\frac{254}{331} \right)^2 \cdot 1,53 = 1,30$

La Cap. XI

27. Prin arderea a, 10 g C pentru a da CO₂, în bomba calorimetrică, se degajă 78.500 cal. Prin arderea a 2,8 g CO pentru a da CO₂, se degajă 6.740 cal. Se cere căldura de ardere a unui mol. carbon pentru a da CO.

Greutatea atomică a C este 12, a oxigenului 16.

R. Putem scrie, schimbând semnele, ca în § 35 :

$$(C + O_2) - CO_2 = \frac{12}{10} \cdot 78.500 = 94.250 \text{ cal}$$

$$(CO + \frac{1}{2} O_2) - CO_2 = \frac{28}{2,8} \cdot 6.800 = 68.000 \text{ cal}$$

$$(C - \frac{1}{2} O_2) - CO = \dots \dots \dots = \underline{26.250 \text{ cal}}$$

28. Să se calculeze căldura de formare a sulfurii de carbon (CS_2) cunoscând căldura de ardere a sulfului 71.000 cal/Mol și a sulfurii de carbon (265.000 cal/Mol). (Planck).

R. Căldura de ardere a carbonului s-a calculat în problema precedentă (94.250 cal) astfel că putem scrie relațiile următoare:

a) $(S + O_2) - SO_2 = 71.000 \text{ cal.}$

b) $(C + O_2) - CO_2 = 94.250 \text{ "}$

c) $(CS_2 + 3 O_2) - (CO_2 + 2 SO_2) = 265.000 \text{ cal.}$

Inmulțim a) cu 2, adunăm cu b) și suma o scădem din c). Obținem :

$$(C + 2 S) - CS_2 \text{ (gaz)} = \underline{28.750 \text{ cal.}}$$

La Cap. XII.

29. Să se deseneze exact, pe hîrtie mm, un ciclu Carnot descris de 1 g aer între temperaturile 0° și 100° C presiunea variînd de la 1 la 10 atm.

Ca unități se iau: pe abscise 1 cm = 100 cm c, pe ordinate 1 cm = 1 atm.

R. Functele de intersecție ale izotermelor cu adiabaticele ciclului au fost notate cu 1,2,3,4, coordonatele respective (p, v) purtînd indicele punctului la care se referă (fig. 64).

Punctul 2 (p = 10, v_2) se află pe izoterma de 100° C

(2-4)

$$p_2 v_2 = r \cdot 373 ; v_2 = \frac{2,87 \cdot 10^6 \cdot 373}{10 \cdot 1,013 \cdot 10^6} = \underline{105 \text{ cm c}}$$

Astfel am determinat punctul 2 al ciclului. Punctul 1 (p_1, v_1) se află pe adiabaticea 1-2 și pe izoterma de 0°C (1-4). Pentru adia-

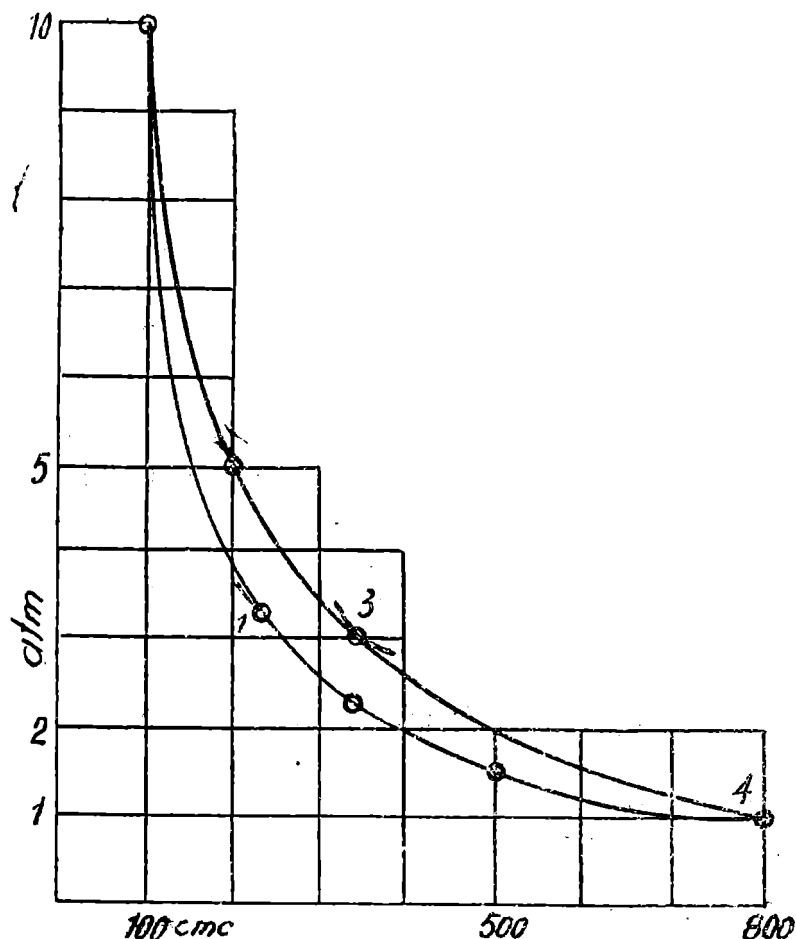


Fig. 64.

batica 1-2:

$$p_2 v_2^\gamma = p_1 v_1^\gamma = p_1 v_1 v_1^{\gamma-1}$$

$$p_2 v_2^\gamma = r T_0 v_1^{\gamma-1}$$

$$v_1^{0,4} = \frac{p_2 v_2^\gamma}{r T_0} \text{ de unde}$$

$$v_1 = 223,3 \text{ cm c.}$$

Deoarece punctul 1 se află și pe izoterma 1-4, putem scrie $p_1 v_1 = r T_0$, unde introducând valoarea găsimă a lui v_1 :

$$p_1 = 3,48 \text{ atm.}$$

Am determinat astfel și punctul 1 al ciclului ($p_1 = 3,48; v_1 = 223,3$). Izoterma de 0°C (1-4) se determină prin puncte ținând seama că pentru

punctul extrem al ei (4) $p_4 = 1 \text{ atm.}$

$$p_1 v_1 = p_4 v_4 \quad v_4 = \frac{p_1}{p_4} v_1 = 3,48 \cdot 223 = 778$$

Se mai pot determina și alte puncte ale acestei izoterme dând lui v diferite valori în relația $p_1 v_1 = p v$, obținem val. corespunzătoare ale lui p . De ex.

$$v = 500 \text{ cm c , } \quad p = 1,56 \text{ atm.}$$

În același fel determinăm izoterma de 100°C , care trece prin punctele 2 - 3 : $p_2 v_2 = p v$, găsim cu valorile calculate pentru p_2, v_2 :

$$\begin{array}{ll} v = 300 \text{ cm c} & p = 3,5 \text{ atm} \\ = 500 & = 2,1 \\ = 800 & = 1,31 \end{array}$$

Pentru adiabaticea 3 - 4:

$$v_3^{0,4} = \frac{p_4 v_4}{r \cdot 273} = \frac{1.013 \cdot 10^6 \cdot 778^{1,4}}{1067} = 10,55$$

$$v_3 = 362 \text{ cm c}$$

$$\text{și } p_3 = \frac{p_2 v_2}{362} = \frac{10,105}{362} = 2,9 \text{ atm}$$

Mai putem determina, ca mai sus, câteva puncte intermediare pe izoterma 3-2.

La Cap. XIII

30. Să se calculeze creșterea entropiei care se produce când aducem un atom gram de mercur de la temperatura lui de solidificare, pînă la temperatura obișnuită (25° C) admitînd că c_p poate fi considerat constant între aceste temperaturi.

R. In expresia entropiei $dQ = c_p dt$ astfel că:

$$S_2 - S_1 = c_p \cdot m \int_{T_1}^{T_2} \frac{dt}{T} = c_p \cdot m \cdot \log \frac{T_2}{T_1}$$

unde am însemnat cu S_1 entropia unui atom g de mercur la -39°C = 234,2°K și cu S_2 entropia la 25° C = 298,2° K. Căldura specifică medie a mercurului între aceste temperaturi fiind $c_p = 0,0334$:

$$S_2 - S_1 = 0,0334 \cdot 200 \cdot 2,3 \log \frac{298,2}{234,2} = 1,62 \text{ cal/grad.}$$

31. Să se calculeze grafic valoarea numerică absolută a entropiei pentru 1 atom gram grafit la 25° C.

R. Ca în exemplul precedent putem scrie :

$$S_2 - S_0 = c_p \cdot m \cdot 2,3 \log \frac{T_2}{T_0}$$

unde indicele zero se raportează la zero absolut.

După Nernst $S_0 = 0$; iar căldura specifică se anulează înainte de a ajunge la zero absolut, astfel că putem lua $T_0 = 1° K$.

$$S_2 = c_p \cdot m \cdot 2,3 \log 298,2$$

Dacă facem o reprezentare grafică luînd pe ordonate valorile $c_p = m c_p$, iar pe abscise $\log T$, o sup. elementară cuprinsă între curbă și axa absciselor, are valoarea

$$2,3 c_p \cdot \frac{d}{dT} \log T = 2,3 \frac{c_p dT}{T}$$

Insemnind toată suprafața cu A:

$$2,3 A = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} = \int_0^T \frac{dQ}{T} = S_T - S_0$$

$$S_T = A, 2,3$$

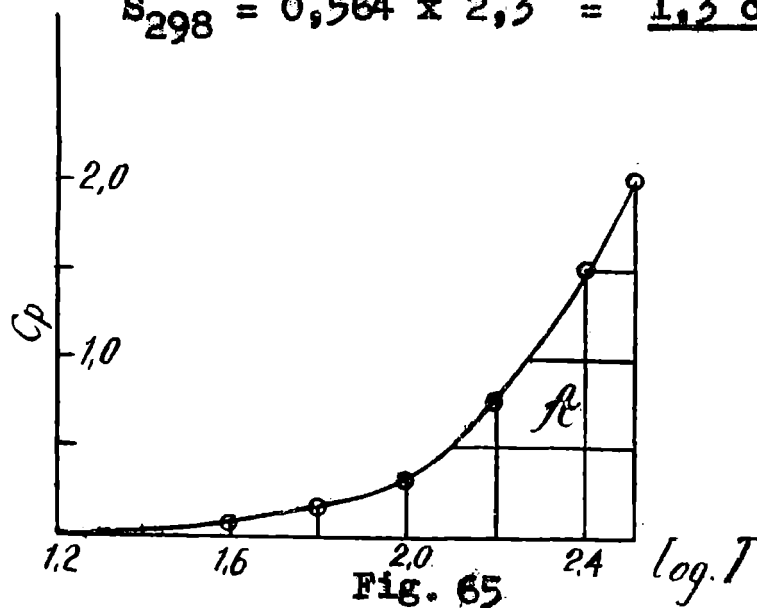
Desenăm curba variației lui C_p cu $\log T$ pe hîrtie mm cu datele:

$T^\circ K$	25	40	63	100	166	298
C_p (cal)	0	0,1	0,2	0,4	0,84	2

Pe ordonate alegem, 2 cm = 1 cal și pe abscise (pentru $\log T$) 1 cm = 0,2. Astfel că 10 cm² de pe diagrama reprezintă 1 cal.

Găsim sup. A = 0,564 cal și

$$S_{298} = 0,564 \times 2,3 = \underline{1,3 \text{ cal.}}$$



La Cap. XIX

32. Plecînd de la temperatura inițială de 0°C, apa este compressată adiabatic la 51 atm. Se cere variația de temperatură obținută.

R. vezi § 1 ec (2) și § 2

$$dT = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) dp :$$

cu $c_p = 1,0087 \text{ cal}$; $\frac{\partial v}{\partial T} = -7 \cdot 10^{-5}$; $dp = 50 \text{ atm.}$

$$dT = - \frac{273,7}{1,0087} \cdot 10^{-5} \cdot 50 \cdot 1,013 \cdot 10^6 = -0,022 \text{ C.}$$

La Cap. XXI .

33. Cu cât se ridică temperatura de fuziune a benzenului când mărim presiunea cu 10 atm.

Se dau : $L = 30,4 \text{ cal}$, $v_l - v_s = + 0,131$

$t_f = 5^{\circ},4 \text{ C.}$

R. Folosim ec (11) , § 10

$$dT = \frac{T_f}{L} (v_l - v_s) dp.$$

$$dT = \frac{278,6 \cdot 0,131 \cdot 10 \cdot 1,013 \cdot 10^6}{30,4 \cdot 4,19 \cdot 10^7} = + 0^{\circ},29 \text{ C}$$

34. Aceeași problemă ca la (29) pentru apă cu datele $L = 79,6 \text{ cal}$; $v_l - v_s = - 0,09$ $dp = 20 \text{ atm.}$

R. Găsim , la 0° C.

$$dT = - 0^{\circ},15 \text{ C}$$

In acest caz temperatura de fuziune scade prin compresiune deoarece $v_l - v_s < 0$.

La Cap. XXII .

35. Să se calculeze ridicarea punctului de fierbere a unei soluții de 3,42 g zahăr de trestie dizolvat în 100 g apă. Greutatea moleculară a zahărului $M = 342$.

R. $\theta_f = k^{\circ} \frac{m}{P M}$

$$\theta_f = 510 \frac{3,42}{100 \cdot 342} = + 0,51 \text{ }^{\circ} \text{C.}$$

=====

B I B L I O G R A F I E

Generale.

1. S.E. Friş şi A.V. Timoreva : Curs de Fizică Generală ,vol. I Ed.II, Editura Tehnică, 1954.
2. St. Procopiu : Termodinamică, Edit. Univ. Iaşi. 1948.
3. A. Bruhat : Cours de Thermodynamique, Masson, Paris ,ultima ediție.
4. O. Sackur : Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik. Ultima ediție.
5. Birtwistle : Thermodynamics - ultima ediție.

Speciale.

6. M.H. Carapetianţ : Termodinamica Chimică Ed. Tehnică 1953
7. M.H. Carapetianţ : Exemple şi probleme de Termodinamică Chimică, Ed. Tehnică, 1955
8. G.N. Lewis u. M. Randall : Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen Ultima ed. germană.

=====

C O U P R I N S U L

INTRODUCERE.

Partea I-a

Temperatura. Energia calorifică,
Comportarea termică a gazelor.

Pag

Partea I-a

I.	Temperatura	17
II.	Energia calorifică	28
III.	Calorimetria. Propagarea căldurii	37
IV.	Sistem, stare, transformare	49
V.	Comportarea termică a gazelor.	57
VI.	Teoria cinetică	72

Partea II-a

	Primul principiu al Termodinamicii.	82
VII.	Primul principiu	85
VIII.	Coeficienții termici ; relațiile lui Kirchoff aplicații la gaze.	100
IX.	Transformări adiabatice -lucrul efectuat de gaze- lichefierea gazelor	109
X.	Metode experimentale pentru determinarea căldurilor specifice.	121
XI.	Aplicațiile I-ului principiu la procese chimice	125

Partea III-a

Al doilea principiu al termodinamicii

XII.	Mașini termice, postulatul lui Carnot, ciclul Carnot.	133
XIII.	Expresia matematică a principiului Carnot.	146
XIV.	Transformări izoterme reversibile.	156
XV.	Postulatul lui Nernst.	159

Partea IV-a

Relații generale.

XVI	Ecuatiile lui Clapeyron.	162
XVII	Funcțiile caracteristice	165
XVIII	Echilibrul termodinamic	170

Partea V-a

Aplicațiile termodinamicii în diferite cazuri
particulare.

XIX	Sisteme omogene-Efectul J.Thomson	177
XX	Sisteme eterogene - Legea fazelor	184
XXI	Vaporizare, sublimare, etc.	189
XXII	Soluții.	202
	Exerciții numerice	211

Dactilografiat: 25.III.1956 Tomescu El.
Bun de tipar :11 .V.1956 Mirescu-Bedeleanu
Tiraj 550; pag. 230; hîrtie cărți/șc. 61/86

Cursul a fost litografiat sub comanda nr.
372/956 de Tipografia și Litografia Invățămîntului București str.Spiru Haret Nr.9