

Căldură și fizică moleculară

Elevi:

Cuprins:

- ✚ 1.Energia și lucrul mecanic în termodinamică;
- ✚ 2.Proprietăți moleculare ale substanței;
- ✚ 3.Dovezi ale existenței atomilor și moleculelor;
- ✚ 4.Temperatura empirică;
- ✚ 5.Experiment;
- ✚ 6.Măsurarea căldurii specifice;
- ✚ 7.Principiul creșterii entropiei;
- ✚ 8.Proprietăți termice ale substanței;
 - a).Ecuția de stare;
 - b).Gazul ideal;
 - c).Suprafața pVT a unui gaz ideal;
 - d).Suprafața pVT pentru o substanță reală;
 - e).Punctul critic și punctual triplu;
 - f).Efectul dizolvării substanțelor asupra punctelor de solidificare și fierbere.

1.Energia și lucrul mecanic în termodinamică

Termodinamica se ocupă cu studiul relațiilor dintre diversele forme ale energiei. De obicei, principiile termodinamicii sunt formulate referitor la un anumit sistem bine definit, de exemplu o cantitate precizată de substanță. Un sistem termodinamic este un sistem care poate interacționa cu mediul înconjurător cel puțin pe două căi, dintre care una trebuie să fie un transfer de căldură. Un exemplu cunoscut este o cantitate de gaz închisă într-un cilindru cu un piston. Sistemul poate primi energie prin conducția căldurii și, de asemenea, este posibil ca asupra sistemului să se efectueze un lucru mecanic, deoarece pistonul exercită o forță al cărei punct de aplicație se deplasează.

Termodinamica își are originea în probleme extreme de practice. De exemplu, un motor sau o turbină cu aburi utilizează puterea calorică a cărbunelui sau a unui alt combustibil, pentru a efectua un lucru mecanic care servește la funcționarea unui generator electric, pune în mișcare un tren sau îndeplinește o altă acțiune utilă. Motorul cu benzină al unui automobil are o funcționare asemănătoare. Din cauza acestor explicații practice, se obișnuiește să se analizeze relațiile dintre diversele forme ale energiei pentru un sistem termodinamic nu în funcție de lucrul mecanic efectuat asupra sistemului de către mediul înconjurător, ci în funcție de lucrul mecanic efectuat de către sistem asupra mediului, care, conform legii a treia a lui Newton este egal cu lucrul mecanic efectuat asupra sistemului, luat cu semnul minus.

Căldura poate fi înțeleasă pe baza energiei mecanice microscopice, adică pe baza energiilor cinetice și potențiale ale moleculelor individuale dintr-o substanță, iar principiile termodinamicii pot fi formulate și dintr-un punct de vedere microscopic.

Forța considerabilă a termodinamicii și caracterul ei general provin din faptul că ea nu depinde de detaliile structurii materiei.

2. Proprietăți moleculare ale substanței

Mii de observații fizice și chimice sprijină ipoteza că, în toate fazele ei, substanța este compusă din particule minuscule, numite molecule. Moleculele unei substanțe oarecare sunt identice. Ele au aceeași structură, aceeași masă și aceleași proprietăți mecanice și electrice.

Cel mai simplu model de moleculă este acela al unei sfere rigide, asemănătoare unei mici bile de biliard, capabile să se miște, să se ciocnească cu alte molecule sau cu un perete, și să exercite forțe de atracție sau de respingere asupra moleculelor învecinate. În unele domenii ale fizicii și chimiei este important să se aibă în vedere structura moleculei, dar în momentul de față nu e necesar. Cele mai mici molecule au dimensiuni de ordinul a 10^{-10} m, iar cele mai mari sunt de cel puțin 10 000 de ori mai mari.

O caracteristică esențială a unei molecule este forța care se exercită între ea și o moleculă învecinată. Există, desigur, o forță de atracție gravitațională în cadrul oricărei perechi de molecule, dar ea se dovedește neglijabilă în comparație cu forțele pe care le analizăm. Forțele care asigură coeziunea moleculelor unui lichid sau solid sunt în special de natură electrică și nu se supun unei legi simple de tipul inversului pătratului.

Moleculele unui gaz au cea mai mare energie cinetică, de fapt atât de mare, încât în medie ele se află foarte departe unele de altele, acolo unde există numai forțe atractive foarte slabe. O moleculă a unui gaz se mișcă rectiliniu până când are loc o ciocnire fie cu o altă moleculă, fie cu un perete. Analiza matematică a unei reuniuni de asemenea molecule idealizate aflate în mișcare rectilinie între ciocniri, constituie *teoria cinetică a gazelor* și a fost realizată de Clausius, Maxwell și Boltzmann spre sfârșitul secolului al nouăsprezecelea.

Majoritatea substanțelor obișnuite se află în faza solidă la temperaturi joase. Atunci când temperatura crește peste o valoare definită, se obține starea lichidă și, atunci când temperatura lichidului crește, substanța trece în stare gazoasă. Tranziția de la solid la lichid și apoi la gaz se face în direcția creșterii temperaturii.

3. Dovezi ale existenței atomilor și moleculelor

Până în secolul al XIX-lea, concepția atomistă era în bună parte doar o ipoteză. La începutul secolului trecut, ea a fost folosită direct de fizicieni și chimiști pentru înțelegerea unor fapte experimentale. Este vorba în primul rând de experiențe de chimie ale căror rod au fost legea proporțiilor definite și legea proporțiilor multiple. Prima lege evidențiază faptul că la formarea unui compus chimic substanțele se combină numai în proporții determinate. Legea proporțiilor multiple (legea lui Dalton, 1803) afirmă că atunci când două substanțe se combină în mai multe moduri, o cantitate x dintr-o substanță reacționează cu cantități determinate y_1, y_2, y_3 din a doua substanță, care se raportează între ele ca numere întregi mici.

În relație cu legea lui Dalton se află legea volumelor, valabilă pentru gaze (Gaz-Lussac, 1808): volumele gazelor care intră în reacție chimică și volumele gazelor care rezultă din reacție se află între ele ca rapoarte de numere întregi (1:1 sau 1:2 sau 2:3 etc.). Teoria atomistă a înregistrat un eșec în explicarea acestei legi până la adoptarea ideilor lui Avogadro conform cărora:

- a) substanțele sunt formate din atomi sau molecule;
- b) volumele egale de gaze diferite, aflate în condiții identice, conțin același număr de molecule (ipoteza lui Avogadro, 1811).

Pentru ilustrare să considerăm reacția simplă de formare a acidului clorhidric, în care dintr-un volum de hidrogen și un volum de clor rezultă două volume de acid clorhidric. Reacția, caracterizată deci prin rapoartele de volume, poate fi înțeleasă pe baza ipotezei lui Avogadro, admitând că gazele care intră în reacție sunt biatomice ($H_2 + Cl_2 = 2 HCl$). Legiile reacțiilor chimice au putut fi deci explicate în totalitate de teoria atomistă, devenind astfel dovezi puternice în sprijinul ei. În plus, pe baza lor a devenit posibilă determinarea maselor relative ale atomilor.

4. Temperatură empirică

Termoscopul sevește, mai bine decât simțurile, la a confirma egalitatea temperaturilor a două corpuri. Tot cu ajutorul său se poate da un sens mai precis afirmației ”temperaturile a două corpuri sunt diferite”. Vom admite în continuare că indicațiile termoscopului se referă la un parametru de stare al sistemelor la echilibru, denumit *temperatură*, despre care știm deocamdată că ia aceleași valori pentru două corpuri aflate în echilibru termic. Idealizarea relației sistem-termoscop, în care la atingerea echilibrului, proprietățile sistemului se schimbă foarte puțin, iar ale termoscopului în general mult, a condus la noțiunea de *termostat*. O dată admisă existența temperaturii ca parametru de stare, definit pentru orice sistem la echilibru, se pune *problema măsurării temperaturii*. Operația se execută cu ajutorul termometrelor. În principiu, orice corp ale cărui proprietăți se schimbă în mod vizibil, după cum este el ”mai cald” sau ”mai rece”, poate servi drept termometru. Putem evalua temperatura unui corp prin valoarea înălțimii lichidului dintr-un termoscop aflat în echilibru cu corpul respectiv, înălțime măsurată față de un anumit reper fixat arbitrar. Din punct de vedere practic s-a procedat la restrângerea, *prin convenție*, a arbitrarului evident în măsurarea temperaturii, urmărind simplificarea problemei. S-a procedat astfel:

a) S-au ales două stări fizice ușor reproductibile și ușor de identificat și s-au atribuit prin convenție valori temperaturii acestor două stări. Cele două stări alese definesc *intervalul fundamental de temperatură*;

b) S-au ales termometre cât mai adecvate diferitelor condiții fizice la lucru și s-a efectuat gradarea lor respectând condiția privitoare la capetele intervalului fundamental.

Stări fizice alese, denumite puncte fixe ale scării de temperatură, au fost : starea în care gheața și apa sunt în echilibru la presiune normală, și starea de echilibru între apă pură și vaporii ei la presiune normală.

În *notația centigradă sau Celsius($^{\circ}C$)* , punctului de topire al gheții i se atribuie valoarea $0^{\circ}C$, iar punctului de fierbere al apei valoarea de $100^{\circ}C$. În *notația Fahrenheit ($^{\circ}F$)* valorile celor două puncte fixe sunt respectiv $32^{\circ}F$ și $212^{\circ}F$. Fiecare tip de termometru definește o scară de temperatură proprie, adică un mod anumit de a atribui

valori temperaturii. Toate scările centigrade de temperatură dau prin convenția adoptată indicații care coincid la punctele fixe, dar valorile atribuite temperaturii unei alte stări fizice, diferă în general între ele.

Temperatura atribuită cu un termometru de tip oarecare, după un procedeu arbitrar, ca acel prezentat mai înainte, se numește *temperatură empirică în scara termometrului considerat*.

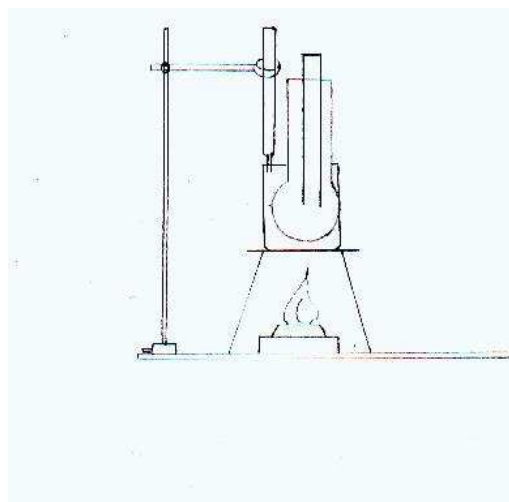
5. Experiment:

- MĂSURAREA TEMPERATURII CORPURILOR

Materiale necesare : pahar cilindric (250 cm^3) și termometru ($0^\circ\text{-}100^\circ \text{ C}$) cu imersie.

Efectuarea experimentului : se pune în pahar gheață și apă până la cca. $\frac{2}{3}$ din înălțimea lui. Când coloana de mercur s-a oprit, valoarea indicată reprezintă temperatura amestecului de gheață și apă . Această valoare reprezintă punctul 0° C al termometrului.

- DETERMINAREA COEFICIENTULUI DE DILATARE AL LICHIDELOR.



Materiale necesare : balon cu fund plat (100 cm^3), spirtieră, termometru ($0^\circ\text{-}100^\circ \text{ C}$), tub gradat, dop cu o gaură, postament cu mufe, vas metalic calorimetru, tijă $\Phi 8 \times 500$, sită, trepied, mufă simplă, clemă universală.

Se umple balonul cu apă și se astupă cu dopul prin care trece tubul gradat, fără a se lăsa aer sub dop. Se are grijă ca apa să ajungă în pipetă la diviziuni.

Efectuarea experimentului: Se măsoară V_0 și t_0 . Se încălzește vasul la diferite temperaturi (20°C , 40°C , 60°C , etc.) și se măsoară variația de volum V pe tubul gradat. Δt este diferența dintre t și t_0 . Datele se completează în următorul tabel :

t ($^\circ\text{C}$)	t_0 ($^\circ\text{C}$)	Δt ($^\circ\text{C}$)	V_0 (m^3)	ΔV (m^3)	γ (grad^{-1})

6. Măsurarea căldurii specifice

Schimbul de căldură nu este altceva decât un schimb de energie între sisteme, a fost admis abea către mijlocul secolului trecut, după descoperirea principiului echivalenței lucrului mecanic și căldurii. În secolul al XVII-lea au fost studiate cu atenție legile schimbului de căldură pentru solide și lichide puse în contact. Pentru aceste corpuri, volumul se modifică destul de puțin cu temperatura, în intervale mici de temperatură, astfel încât atingerea echilibrului se face în mod net predominant prin schimb de căldură. Unitatea de masă din fiecare corp are nevoie de o anumită cantitate de căldură pentru a-și modifica temperatura cu un grad. Ca atare, s-a trecut la caracterizarea diferitelor substanțe printr-o mărime, numită *căldură specifică* (se notează cu c), definită ca fiind *cantitatea de căldură necesară unității de masă dintr-o substanță pentru a-și ridica temperatura cu un grad Celsius*. Căldura specifică nu este constantă, ea se schimbă cu temperatura și, pentru gaze, ea depinde sensibil și de modul în care decurge schimbul de căldură. La temperatura camerei căldurile specifice sunt în general constante, însă la temperaturi joase ele scad cu temperatura. Cantitatea de căldură necesară unui corp de masă m pentru a-și ridica temperatura cu un grad Celsius, se numește *capacitatea calorică a corpului* și este dată de produsul dintre masa corpului și căldura sa specifică. Pentru intervale de temperatură Δt în care căldura specifică este practic constantă, cantitatea de căldură necesară pentru corpul de masă m să-și ridice temperatura cu Δt grade Celsius ($\Delta t > 0$) este :

$$Q = mc\Delta t.$$

Se poate realiza o măsurare a cantităților de căldură în unități considerate azi tolerate: *caloria* și multiplul ei *kilocaloria*. Orice măsurare a cantității de căldură în calorii indică de câte ori energia schimbată, sub formă de căldură, într-o transformare oarecare, este mai mare, respectiv mai mică, decât energia necesară încălzirii apei de la $14,5^\circ\text{C}$ la $15,5^\circ\text{C}$, la presiune normală. Pentru a exprima cantitatea de căldură în unități de energie, trebuie să știm că $1\text{ cal} = 4,185\text{ J}$. Pentru măsurarea comodă a unei cantități de căldură în calorii putem aranja ca ea să fie cedată apei, producând încălzirea ei. Ea se realizează în *vasele calorimetrice*, vase cu izolare cât mai bună față de mediul exterior, umplute cu apă. Comportarea căldurilor specifice în diferite zone de temperatură, în special la temperaturi

joase, reflectă ceva din legile de mișcare ale constituenților corpurilor macroscopice. Schimbul de căldură cu exteriorul se produce sistematic și într-o altă categorie de procese fizice: schimbările de stare de agregare. Într-o asemenea transformare corpurile absorb sau cedează căldura din mediul înconjurător sau de la o sursă de căldură, fără a-și modifica temperatura pe toată durata respectivei transformări. Căldura latentă este folosită pentru a efectua lucrul mecanic necesar schimbării de stare de agregare. Schimbul de căldură cu exteriorul se produce și în timpul unor reacții chimice. Substanțele care ard degajând căldură se numesc *combustibili*. Combustibilii solizi și lichizi sunt caracterizați prin *putere calorică*, adică prin cantitatea de căldură produsă la arderea completă a unității de masă.

7. Principiul creșterii entropiei

Una din trăsăturile care deosebesc entropia de alte concepte cum sunt energia, impulsul și momentul cinetic este faptul că *nu există un principiu al conservării entropiei*. De fapt, reciproca este adevărată. Entropia poate fi oricând creată și există o creștere a entropiei în orice proces natural, dacă considerăm toate sistemele care iau parte la proces.

Dacă includem toate variațiile de entropie din proces, creșterile entropiei depășesc întotdeauna descreșterile. În cazul particular al unui proces reversibil, creșterile și descreșterile sunt egale.

Putem deci să formulăm principiul general, considerat ca o parte a principiului al doilea al termodinamicii, care afirmă că, *dacă se consideră toate sistemele care iau parte la un proces, entropia rămâne constantă sau crește*. Cu alte cuvinte, nu este posibil un proces în care entropia să scadă, atunci când toate sistemele care iau parte la proces sunt luate în considerare.

Tendința tuturor proceselor naturale, ca de pildă propagarea căldurii, amestecul, difuzia etc., este să producă o uniformizare a temperaturii, presiunii etc., în toate punctele.

Ne putem imagina un viitor îndepărtat în care, ca urmare a acestor procese, întregul Univers a atins o stare de uniformitate absolută în tot cuprinsul lui. Când și dacă o astfel de stare ar fi atinsă, deși energia Universului ar rămâne aceeași, toate procesele fizice, chimice și probabil biologice vor trebui să înceteze.

Această stare către care aparent ne îndreptăm a fost denumită „moartea termică” a Universului.

8. Proprietăți termice ale substanței

a.) Ecuația de stare

Volumul V ocupat de o anumită masă din orice substanță depinde de presiunea p la care este supusă substanța și de temperatura T . Pentru orice substanță există o relație definită între aceste mărimi:

$$f(m, V, p, T) = 0$$

Compressibilitatea k descrie variația în volum când presiunea se schimbă, pentru o masă și o temperatură constantă, iar coeficientul de dilatație dă modificarea volumului când temperatura variază pentru o masă constantă și o presiune constantă.

b.) Gazul ideal

Cea mai simplă ecuație de stare este aceea a unui gaz la presiune joasă.

Constanta universală a gazelor, depinde de unitățile în care sunt exprimate p , V , n , T . În sistemul internațional, unde unitatea pentru p este 1 Pa sau $1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ și unitatea lui V este 1 m^3 valoarea numerică a lui R este:

$$\begin{aligned} R &= 8,314 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \\ &= 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

În sistemul CGS unde unitatea lui p este $1 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ și unitatea lui V este 1 cm^3 :

$$\begin{aligned} R &= 8,314 \cdot 10^7 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8,314 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Observăm că unitățile de (presiune \times volumul) sunt aceleași ca unitățile de energie astfel că în toate sistemele de unități R se exprimă în unități de energie pe mol, pe unitate de temperatură absolută. Exprimată în calorii:

$$R = 1,99 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

În calculele chimice volumul este în mod obișnuit exprimat în litri (l), presiunea în atmosfere și temperatura în kelvini. În acest sistem:

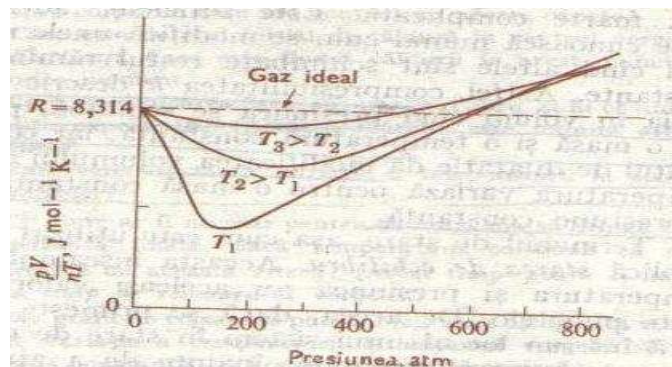
$$R = 0,08207 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Gazul ideal este un model idealizat care reprezintă foarte bine comportarea gazelor în anumite împrejurări și mai puțin bine în altele. În general, modelul gazului ideal aproximează cel mai bine comportarea gazelor la presiuni foarte joase când moleculele de gaz sunt îndepărtate. Totuși abaterile nu sunt foarte mari la presiuni moderate și la temperaturi nu prea apropiate de acelea la care gazele se lichefiază. Abaterile de la comportarea gazului ideal sunt arătate în figură unde câtul pV/nT este reprezentat ca o funcție de p și T . Pentru un gaz ideal această mărime este constantă, dar pentru gaze reale ea se abate din ce în ce mai mult la temperaturi din ce în ce mai joase. La o temperatură suficient de înaltă și presiune joasă câtul se apropie de valoarea R pentru un gaz ideal. Un mol de gaz ideal ocupă un volum de $0,0224 \text{ m}^3$ sau $22,41$ în "condiții normale" sau la "temperatură și presiune normale" (prescurtat CNTP) adică la temperatură de $0^\circ\text{C} = 273\text{K}$ și la presiunea de $1 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(1 \text{ mol})(8,31 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})273\text{K}}{1,01 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{mol}^{-2}} = 0,0224 \text{ m}^3$$

$$= 22400 \text{ cm}^3 = 22,41$$

Pentru o masă constantă a unui gaz ideal produsul nR este constant și de aceea pV/T este de asemenea constant.



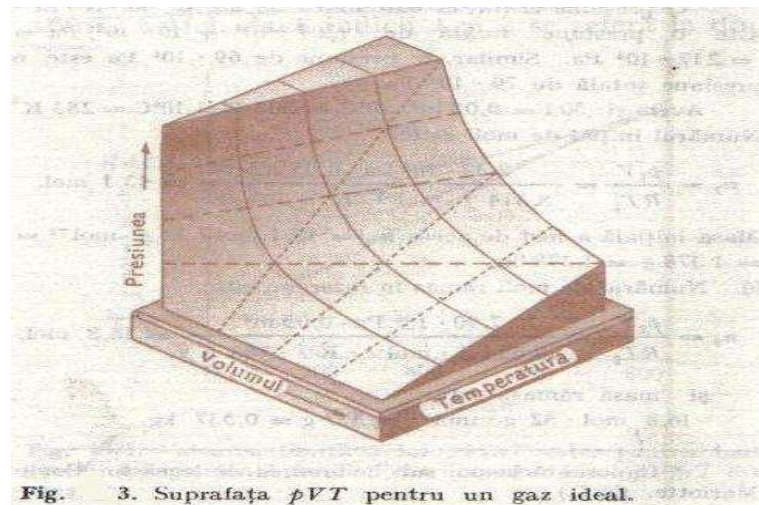
Faptul că la o temperatură constantă produsul dintre presiune și volumul unei mase constante de gaz este aproape constant a fost descoperit experimental de către Robert Boyle în 1660. Ea este adevărată numai aproximativ pentru gazele reale și nu este o lege fundamentală ca legea lui Newton sau ca legea conservării energiei.

c.) Suprafața pVT a unui gaz ideal

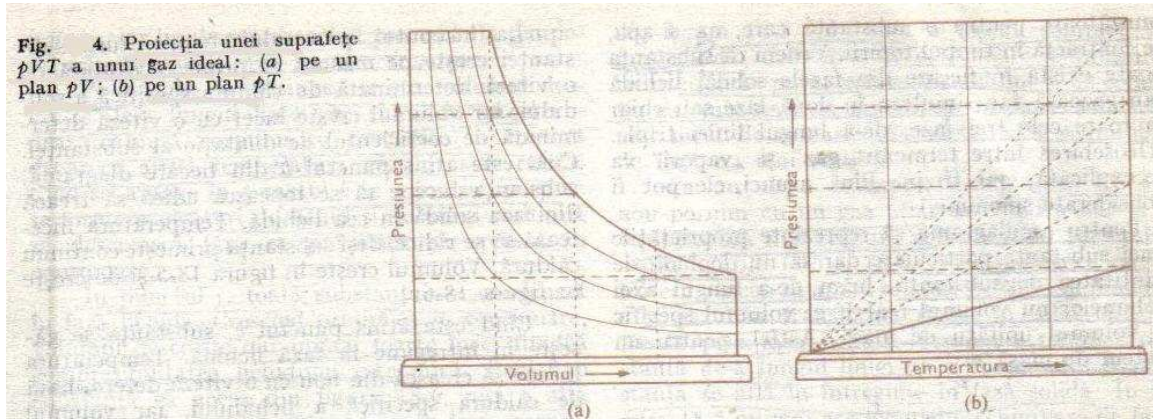
Ecuția de stare pentru o anumită masă a unei substanțe este o relație între trei variabile p , V și T , ea definește o *suprafață* într-un sistem de coordonate rectangulare în care p , V și T sunt luate de-a lungul celor trei axe. Figura arată suprafața pVT a unui gaz ideal. Liniile continue de pe suprafață arată relația dintre p și V când T este constant, liniile întrerupte, relația între V și T când p este constant (legea lui Gay Lussac) iar liniile punctate între, p și T când V este constant. Gazul nu poate exista într-o stare care nu se află pe suprafață. Dacă volumul și temperatura sunt date, localizând astfel un punct din planul de bază, presiunea este atunci determinată de natura gazului și ea poate să aibe numai valoarea reprezentată prin înălțimea (cota) suprafeței deasupra acestui punct. În orice proces în care gazul trece printr-o succesiune de stări de echilibru, punctul care reprezintă starea lui se mișcă de-a lungul unei curbe situată pe suprafața pVT . Un astfel de proces trebuie să fie realizat extrem de încet, pentru ca presiunea și temperatura să aibe timpul necesar să se uniformizeze în toate punctele gazului.

d.) Suprafața pVT pentru o substanță reală

La presiuni suficient de joase toate substanțele reale aproximează gazul ideal. Comportarea lor se îndepărtează din ce în ce mai mult de aceea a gazului ideal la presiuni înalte și temperaturi scăzute.



Pe măsură ce temperatura este micșorată și presiunea crește, toate substanțele trec din faza gazoasă în faza lichidă sau în faza solidă. Pentru o masă dată de substanță, mai există totuși o anumită relație între presiune, temperatură și volumul total.



Substanța are o ecuație de stare în *orice* împrejurare și deși forma generală a ecuației este complicată pentru a o exprima matematic, o putem reprezenta *grafic* printr-o suprafață pVT . Figura 5 este o diagramă schematică (la o scară care deformează mult) a suprafeței pVT a unei substanțe care dilată la topire (cel mai comun caz), iar figura 6 este diagrama corespunzătoare pentru o substanță care, ca și apa, se contractă în timpul topirii.

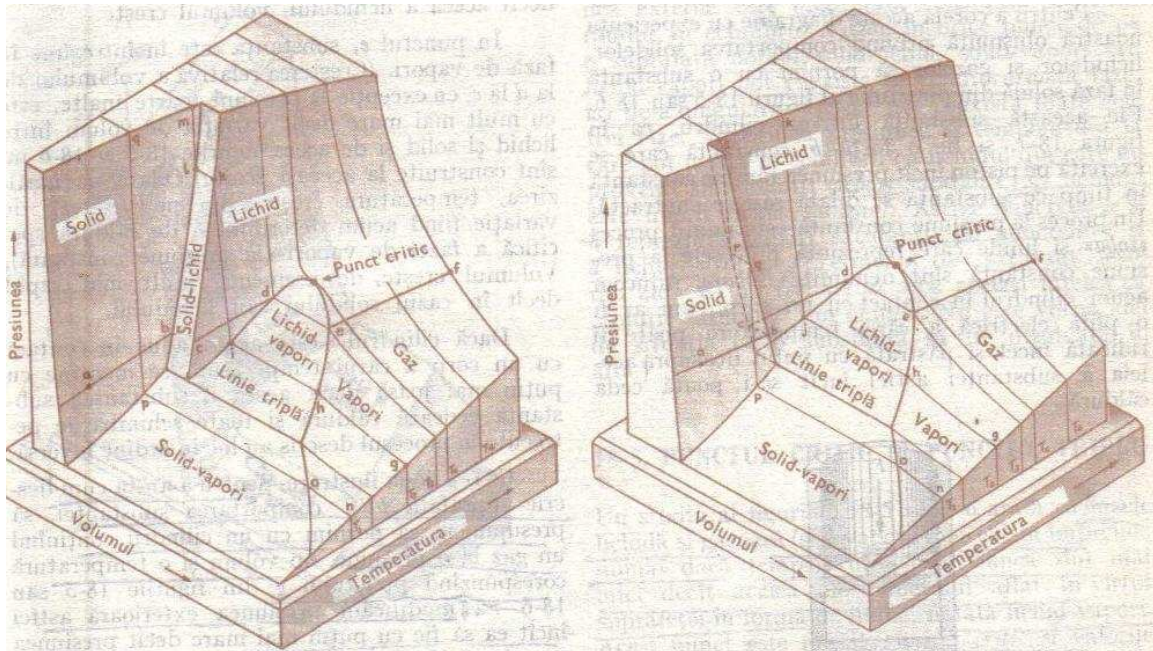


Fig. 5. Suprafața pVT pentru substanțe care se dilată la topire.

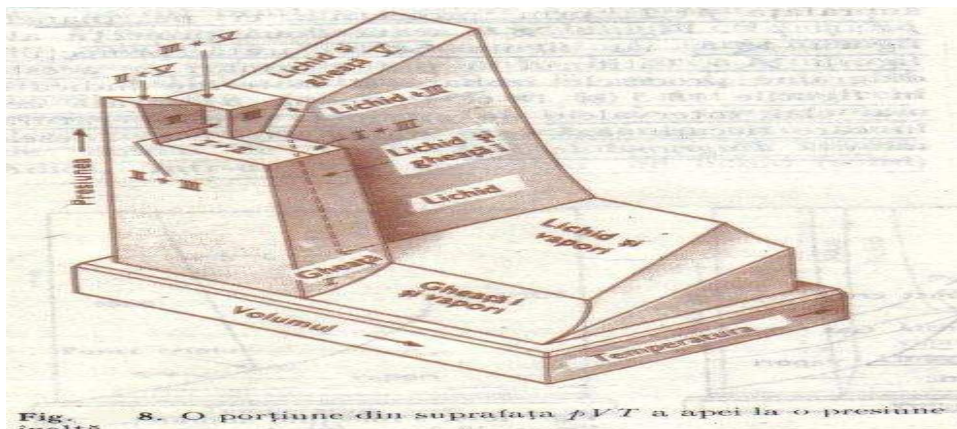
Fig. 6. Suprafața pVT pentru o substanță care se contractă la topire.

Substanța poate exista în fiecare din fazele solidă, lichidă sau gazoasă sau simultan în două faze sau chiar în toate cele trei faze, de-a lungul liniei triple. Pentru ca diagrama să

reprezintă proprietățile unei substanțe particulare dar să nu depindă de cantitatea de substanță, luăm de-a lungul axei volumelor nu volumul real V ci volumul specific v , volumul unității de masă.

Volumul real al unității de masă a substanței este numeric egal cu volumul ei specific. Volumul specific este inversul densității.

Pentru a arăta cum descrie suprafața pVT comportarea substanței, să presupunem că pornim cu un cilindru conținând un gaz la o presiune, un volum și o temperatură corespunzând punctului g . Modificăm presiunea exterioară astfel încât ea să fie cu puțin mai mare decât presiunea exercitată de substanță și să păstrăm cilindru în contact cu un corp la o temperatură constantă. Un proces la o temperatură constantă este numit *izoterm*, iar liniile reprezentând procesele la temperatură constantă sunt numite *izoterme*. Pe măsură ce presiunea crește, volumul scade dealungul liniei gh ; simultan, gazul cedează căldura corpului cu care este în contact deoarece altfel temperatura gazului s-ar ridica. Când se ajunge în punctul h în cilindru încep să se formeze picături de lichid și volumul continuă să scadă fără ca presiunea să crească în continuare. În punctul j , toată substanța s-a condensat în faza lichidă. Crescând presiunea în continuare, volumul scade dar numai foarte încet fiindcă compresibilitatea lichidului este mică. În punctul k , încep să apară cristale de solid și volumul scade iarăși fără ca presiunea exterioară să crească.



În punctul l , substanța a trecut complet în faza solidă. Presupunem că din nou pornim cu un gaz aflat în cilindru dar la o temperatură mai scăzută corespunzând punctului n din figurile 5 și 6. Dacă presiunea crește izoterm, încep să apară cristale de solid în punctul o și gazul se transformă direct în solid fără să treacă prin faza lichidă.

Presiunea rămâne constantă de-a lungul liniei op și în punctul p substanța se află în întregime în fază solidă. Solidul începe să se topească în punctul q și este complet topit în punctul r . În toate procesele descrise mai sus trebuie să cedeze sau să se primească căldură în mod continuu cu scopul de a menține presiunea sau temperatura constante. Dacă în orice stadiu al procesului sistemului este izolat termic astfel încât nu primește și nu cedează căldură și dacă presiunea externă este menținută constantă sistemul rămâne în echilibru. Astfel în orice punct de pe o suprafață notată solid-lichid, solid-vapori sau lichid-vapori pot coexista în echilibru 2 faze, iar de-a lungul liniei triple pot coexista toate cele trei faze. Vaporii la presiunea și temperatura la care pot exista în echilibru cu lichidul din care au provenit sunt numiți *vapori saturați*, iar lichidul este numit *lichid saturant*. Punctele e și h reprezintă vapori saturați, iar punctele j și d lichidul saturant.

e.) Punctul critic și punctul triplu

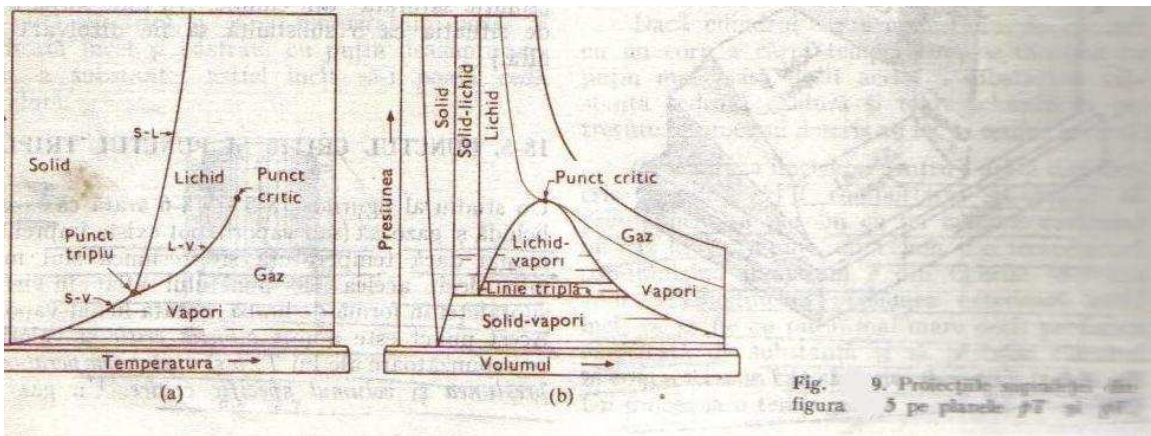
Fazele lichidă și gazoasă (sau vaporii) pot exista împreună numai dacă temperatura și presiunea sunt mai mici decât acelea ale punctului aflat în vârful suprafeței în formă de limbă, notată lichid-vapori. Acest punct este numit *punctul critic* și valorile corespunzătoare ale lui T , p și v , sunt *temperatura, presiunea și volumul*. Temperatura deasupra temperaturii critice, cum este de exemplu T_4 , nu se separă în două faze când este comprimat izoterm doar proprietățile pe care noi le asociem, în mod obișnuit, cu un gaz (de densitate scăzută și compresibilitate mare).

Tabelul 1. CONSTANTE CRITICE

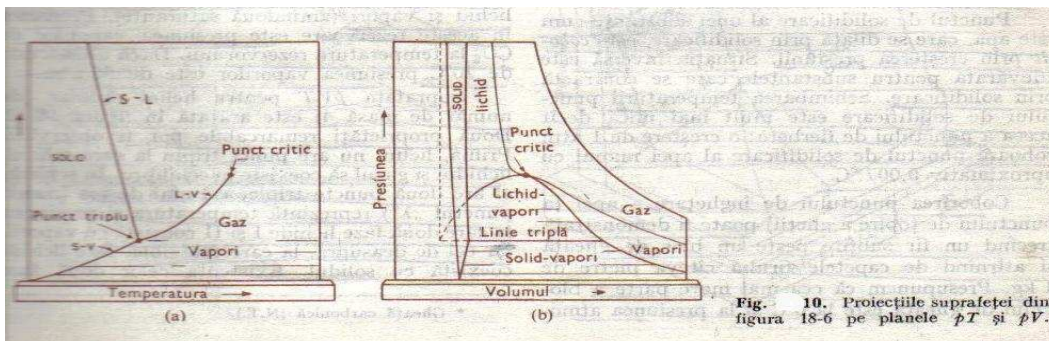
Substanța	Temperatură critică, (K)	Presiune critică, (atm)	Volum critic ($m^3 \cdot mol^{-1}$)	Densitate critică ($kg \cdot m^{-3}$)
Heliu (4)	5,3	2,26	0,057	69,3
Heliu (3)	3,34	1,15	0,0726	41,3
Hidrogen (normal)	33,3	12,80	0,065	31,0
Deuteriu (normal)	38,4	16,4	0,0603	66,3
Azot	126,2	33,5	0,0901	311
Oxigen	154,8	50,1	0,078	410
Amoniac	405,5	111,3	0,0725	235
Freon 12	384,7	39,6	0,218	555
Dioxid de carbon	304,2	72,9	0,094	468
Dioxid de sulf	430,7	77,8	0,122	524
Apă	647,4	218,3	0,056	320
Disulfură de carbon	552	78	0,170	440

Conține constantele critice pentru câteva substanțe. Temperaturile critice foarte joase ale hidrogenului și heliului arată clar de ce aceste gaze nu au răspuns timp de mulți ani încercărilor de a le lichefia.

Termenul de vapori, este uneori utilizat în înțelesul de gaz la orice temperatură sub temperatura lui critică, iar alteori este utilizat în înțelesul restrâns de gaz în echilibru cu faza lui lichidă adică de vapori saturați. Tranzițiile de la o varietate la alta se produc la temperatură și presiune definite ca schimbările de fază din lichid în solid etc. Apa este una din aceste substanțe și au fost observate, la presiuni foarte înalte, cel puțin 8 varietăți de gheață. Figura 8 redă o parte din suprafața pVT a apei aflată la presiune ridicată. Gheața obișnuită (gheața I) este singura formă a cărei volum specific este mai mare decât acela al fazei lichide. Din cauza dificultății de a desena diagrame tridimensionale, se obișnuiește să se reprezinte suprafața pVT prin proiecțiile ei pe planele pT și pV . Figura 9 arată două proiecții ale figurii 5, iar figura 10 arată proiecțiile figura 6. Proiecția pT arată cel mai clar intervalele de presiune și temperatură în care fiecare fază este stabilă; ea este adesea numită *diagrama de fază*.



Curbele din figura 9(a) și 10(b) sunt locurile geometrice ale valorilor corespunzătoare presiunii și temperaturii la care cele două faze pot coexista dacă substanța este izolată, sau la care o fază se va transforma în alta dacă se primește sau se cedează căldură. Curba S-L este de asemenea un grafic al temperaturii punctului de topire sau de solidificare al



substanței ca funcție de presiune, curba S-V este un grafic al punctului de *sublimare* în funcție de *presiune*, iar curba L-V este un grafic al *punctului de fierbere* în funcție de *presiune*. Curbele S-V și L-V urcă întotdeauna spre dreapta. Curba S-L urcă spre dreapta, pentru o substanță care se dilată la topire(fig. 9), dar urcă spre stânga pentru substanțe ca apa care se contractă la topire (fig. 10).

O creștere a presiunii duce întotdeauna la o creștere a temperaturii punctului de sublimare sau a punctului de fierbere, dar temperatura punctului de solidificare poate fi ridicată (fig. 9) sau coborâtă (fig. 10) printr-o creștere a presiunii. Presiunea vaporilor în echilibru cu lichidul sau solidul la orice temperatură este numită *presiunea vaporilor* substanței la acea temperatură. Astfel curbele S-V și L-V din figurile 9 (a) și 10(a)sunt graficele presiunii vaporilor în funcție de *temperatură*. Presiunea vaporilor unei substanțe este funcție numai de temperatură, nu și de volum. Adică, într-un vas conținând un lichid (solid) și vaporii în echilibru la o *temperatură* fixă presiunea nu depinde de cantitățile relative de lichid și vaporii prezente. Dacă volumul este micșorat o parte din vaporii se condensează, și invers, dar dacă temperatura este menținută constantă prin cedare sau primire de căldură presiunea nu se schimbă. Temperatura punctului de fierbere a lichidului este temperatura la care presiunea vaporilor săi este egală cu presiunea externă. Tabelul 2 dă presiunea vaporilor de apă ca funcție de temperatură; vedem că presiunea vaporilor este de 1 atm la temperatura de 100°C. Dacă presiunea externă este redusă la 17,5 mm coloană de mercur, apa va fierbe la temperatura camerei (20°C), în timp ce la o presiune de aproximativ 6 atm punctul de fierbere este de 160 °C.

Tabelul 2. PRESIUNEA VAPORILOR DE APĂ

$t(^{\circ}\text{C})$	Presiunea vaporilor (torr)	$t(^{\circ}\text{C})$	Presiunea vaporilor (torr)
0	4,58	80	355
5	6,51	100	760
10	8,94	120	1 490
15	12,67	140	2 710
20	17,5	160	4 630
40	55,1	180	7 510
60	149	200	11 650
		220	17 390

Punctul de intersecție al celor trei linii de echilibru din figurile 9(a) și 10 (a) care este punctul de sfârșit al liniei triple din figurile 9 (b) și 10 (b) este numit *punctul triplu*. Există numai o singură presiune și temperatură la care toate cele trei faze pot coexista. Parametrii punctului triplu pentru câteva substanțe sunt date în tabelul 3.

Tabelul 3. PARAMETRII PUNCTULUI TRIPLU

Substanța	Temperatura (K)	Presiunea (torr)
Heliu (4) (punctul λ)	2,186	38,3
Heliu (3)	Nici una	Nici una
Hidrogen (normal)	13,84	52,8
Deuteriu (normal)	18,63	128
Neon	24,57	324
Azot	63,18	94
Oxigen	54,36	1,14
Amoniac	195,40	45,57
Dioxid de carbon	216,55	3 880
Dioxid de sulf	197,68	1 256
Apă	273,16	4,58

Ca exemple numerice considerăm diagramele pT ale apei și ale dioxidului de carbon din figura 11. În *a*, linia orizontală la presiunea de 1 atm intersectează curba punctului de solidificare la 0°C , iar pe aceea a punctului de fierbere la 100°C . Punctul de fierbere se ridică cu creșterea presiunii până la temperatura critică de 374°C . Solidul, lichidul și vaporii pot rămâne în echilibru numai la punctul triplu unde presiunea este de 4,5 torr, iar temperatura este $0,01^{\circ}\text{C}$.

Punctul de solidificare al unei substanțe cum este apa, care se dilată prin solidificare, este *coborât* prin creșterea presiunii. Situația inversă este adevărată pentru substanțele care se contractă prin solidificare. Schimbarea temperaturii punctului de solidificare este mult mai mică decât aceea a punctului de fierbere ; o creștere de 1 atm coboară punctul de solidificare a apei numai cu aproximativ $0,007^{\circ}\text{C}$. Coborârea punctului de înghețare a apei (a punctului de topire a gheții) poate fii demonstrată trecând un fir subțire peste un bloc de gheață și atârând de capetele firului câteva pietre de 1 kg. Presupunem că cea

mai mare parte a blocului de gheață este la 0°C și la presiunea sferică. Temperatura unei mici cantități de gheață aflată direct sub fir descrește până ce atinge punctul de topire corespunzător presiunii de sub fir. În timpul acestei creșteri a presiunii și descreșterii temperaturii are loc topirea unei mici cantități de gheață. Apa astfel formată este împinsă afară de sub fir și ajunge deasupra acestuia unde presiunea este cea atmosferică; aici ea reîngheață și cedează căldura care trece prin fir și servește la topirea următorului strat de gheață de sub fir.

Firul pătrunde astfel din ce în ce mai adânc în bloc tăindu-l dar lăsând un bloc solid de gheață în spatele lui. Acest fenomen este cunoscut ca *recongelare* (reînghețare). Deoarece căldura este transferată din partea de deasupra în partea de dedesubt a firului, în timp ce acesta taie gheața, cu cât conductivitatea termică a firului este mai mare cu atât firul traversează mai repede întregul bloc de gheață. Totuși, chiar un fir perfect conductor nu va putea să traverseze blocul de gheață foarte repede datorită conductivității termice foarte scăzută a stratului subțire de apă care este prezent dedesubtul firului. Pentru dioxidul de carbon, temperatura punctului triplu este $-56,6^{\circ}\text{C}$, iar presiunea corespunzătoare este de 5,11 atm. De aceea, la presiunea atmosferică, CO_2 poate exista numai ca solid sau ca vapori. Când se cedează căldură dioxidului de carbon aflat în atmosferă deschisă, el se transformă direct în vapori fără a trece prin fază lichidă motiv pentru care mai este numit și gheață uscată. CO_2 lichid poate exista numai la presiune mai mare decât 5,11 atm. Rezervoarele de oțel în care dioxidul de carbon este în mod obișnuit depozitat conțin lichid și vapori (amândouă saturate). Presiunea în aceste rezervoare este presiunea vaporilor de CO_2 la temperatura rezervorului. Dacă ultima este de 20°C , presiunea vaporilor este de 56 atm.

Suprafața pVT pentru heliu ordinar (de număr de masă 4) este arătată în figura 12. Două proprietăți remarcabile pot fi observate. Prima, heliul nu are punct triplu la care solidul, lichidul și gazul să coexiste în echilibru. În schimb, el are două puncte triple: cel mai de jos (numit punctul “ λ ”) reprezintă temperatura și presiunea la care două faze lichide I și II coexistă cu vaporii, iar cel de deasupra, la care cele două faze lichide coexistă cu solidul. Existența celor două faze lichide este unică la heliu;

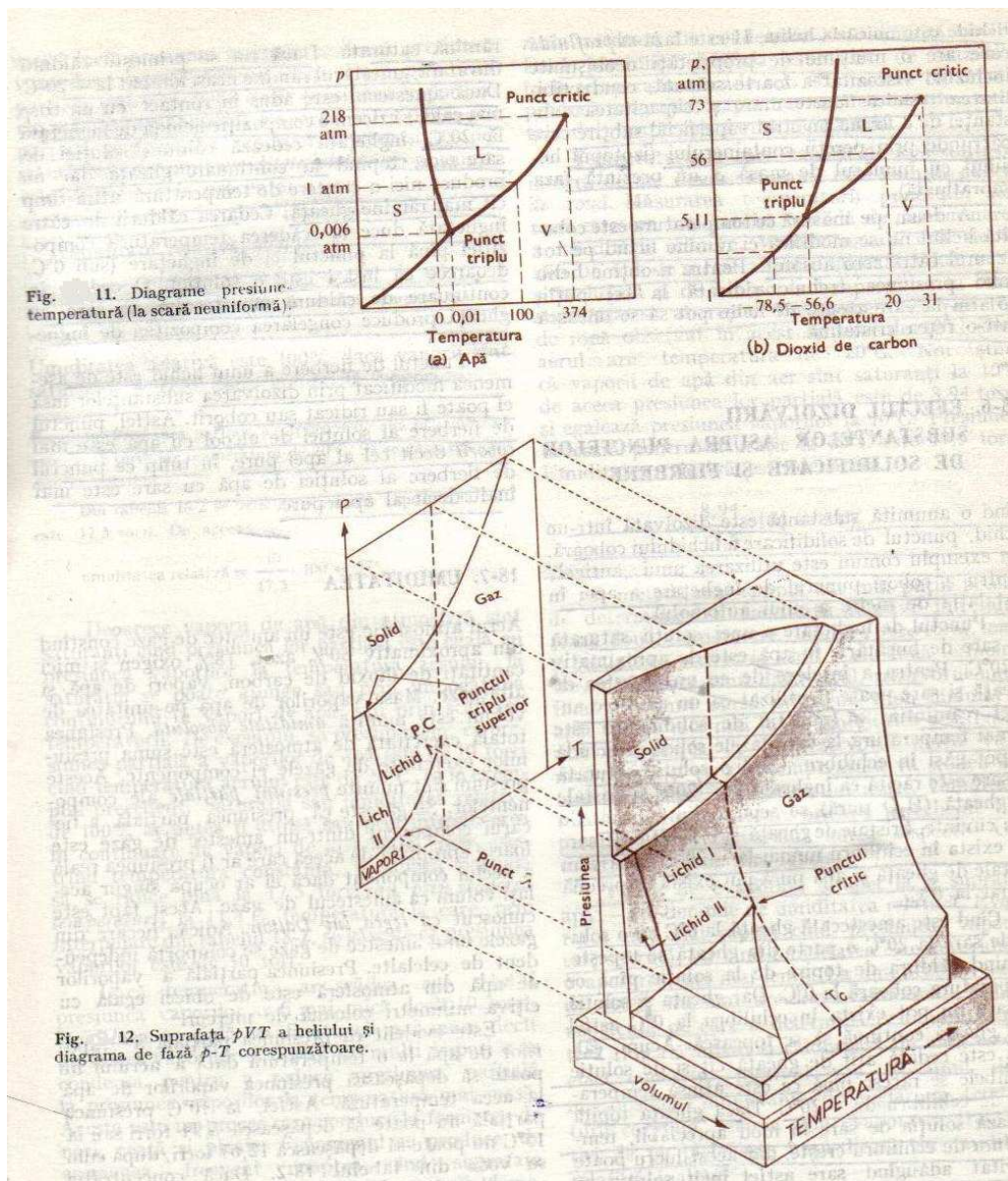


Fig. 11. Diagrame presiune-temperatură (la scară neuniformă).

Fig. 12. Suprafața pVT a heliului și diagrama de fază $p-T$ corespunzătoare.

II este faza *suprafluidă* care are o mulțime de proprietăți neobișnuite incluzând viscozitatea foarte scăzută, conductibilitatea termică foarte mare și capacitatea substanței de a forma un strat superficial subțire care pătrunde prin pereții containerului (izotopul heliului cu numărul de masă 3 nu prezintă faza suprafluidă).

A doua, pe măsură ce temperatura este coborâtă heliul nu se modifică ci rămâne lichid pe tot drumul către zero absolut. Pentru a obține heliu solid presiunea trebuie ridicată la cel puțin 25 atm la care atomii de heliu pot să se unească într-o rețea cristalină.

f.) Efectul dizolvării substanțelor asupra punctelor de solidificare și fierbere

Când o anumită substanță este dizolvată într-un lichid, punctul de solidificare a lichidului coboară. Un exemplu comun este utilizarea unui ” antigel” pentru a coborî punctul de înghețare a apei în instalația de răcire a unui automobil.

Punctul de înghețare a unei soluții saturată de sare de bucătărie în apă este de aproximativ -20°C . Punctul de solidificare este numai temperatura la care fazele solidă și lichidă se pot găsi în echilibru. Când o soluție saturată de sare este răcită, ea îngheață la -20°C și cristale de gheață (H_2O pură) se separă din soluție. Cristale de gheață și o soluție de sare pot exista în echilibru numai la -20°C după cum cristalele de gheață și apa pură pot exista împreună numai la 0°C .

Când este amestecată gheața la 0°C cu o soluție de sare la 20°C o parte din gheață se topește, primind căldura de topire de la soluție până ce temperatura coboară la 0°C . Dar gheața și soluția de sare nu pot exista în echilibru la 0°C astfel încât gheața continuă să se topească. Acum căldura este cedată atât de gheață cât și de soluție și ambele se răcesc până ce este atinsă temperatura de echilibru de -20°C . Dacă gheața topită diluează soluția de sare în mod apreciabil, temperatura de echilibru crește, dar acest lucru poate fi evitat adăugând sare astfel încât soluția să rămână saturată. Dacă nu se primește căldură din afară, amestecul rămâne neschimbat la -20°C . Dacă amestecul este adus în contact cu un corp mai cald, să zicem o compoziție lichidă de înghețată la 20°C , înghețata cedează căldură soluției de sare rece, topind în continuare gheața dar nu produce nici o creștere de temperatură atâta timp cât mai rămâne gheața. Cedarea căldurii de către înghețată duce la scăderea temperaturii compoziției până la punctul ei de înghețare (sub 0°C , deoarece ea însăși este o soluție). O cedare în continuare de căldură amestecului de sare cu gheață produce congelarea compoziției de înghețată. Punctul de fierbere a unui lichid este de asemenea modificat prin dizolvarea substanțelor însă el poate fi sau ridicat sau coborât. Astfel, punctul de fierbere al soluției de alcool cu apă este mai *coborât* decât cel al apei pure, în timp ce punctul de fierbere al soluției de apă cu sare este mai înalt decât al apei pure.

Bibliografie:

- ❖ Ion, B., Lucian, B., Dumitru, C., Adrian, C., Viorica, C., Lucian, G., Mircea, R. - COMPENDIU DE FIZICĂ pentru admitere în învățământul superior, Editura Științifică, București, 1971.
- ❖ Francis, W., Mark, W., Hugh, D. –FIZICĂ, Editura Didactică și pedagogică, București, 1983.
- ❖ Internet: www.Google.com- Termodinamică.