

Gazul perfect

Capitol realizat în colaborare cu Prof. em. dr. ing. Teodor Mădărășan

Noțiuni fundamentale privind gazul perfect

În termodinamică *gazul perfect* este un concept teoretic și reprezintă un gaz ideal, inexistent în natură, introdus pe baza constatărilor practice, conform cărora la presiuni mici între temperatură, volum și presiune există relații foarte simple. Aceste relații au fost stabilite prin cercetări experimentale efectuate asupra aerului, la presiuni mici și temperatura mediului ambiant, în secolele XVII-XVIII.

Instrumentele de măsură din acea vreme nu aveau precizia necesară identificării abaterilor aerului de la legile stabilite mai târziu pentru gazul perfect. Abia în secolul XIX au fost sesizate abaterile gazelor reale de la legile gazului perfect, dar nu s-a renunțat la relațiile simple stabilite pentru gazul perfect, cu atât mai mult, cu cât acestea erau aplicabile cu suficientă aproximație pentru multe gaze reale și multe aplicații tehnice.

Conform teoriei cinetico-moleculare gazul perfect este definit prin următoarele caracteristici:

- Moleculele gazului sunt perfect sferice și perfect elastice;
- Volumul propriu al moleculelor este neglijabil în raport cu volumul total ocupat;
- Forțele de interacțiune intermoleculare sunt nule.

Ca o consecință a idealizărilor considerate, gazul perfect este lipsit de vâzcozitate, nu prezintă frecarea în procesele de curgere și rămâne în stare gazoasă, prezentând aceleași proprietăți, indiferent de presiunea și temperatura la care este supus.

În apropierea temperaturii de zero absolut, volumul gazului perfect tinde spre zero, din cauza volumului propriu neglijabil al moleculelor, fără să lichefieze.

Interacțiunea dintre molecule, în decursul agitației termice, se produce numai sub formă de ciocniri elastice. Între două ciocniri consecutive, moleculele gazului perfect au o mișcare rectilinie uniformă. Lungimea medie a drumului parcurs între două ciocniri (parcursul liber mijlociu, sau drumul liber mediu) depinde de densitatea gazului.

Deoarece gazele reale, la presiuni mici, se comportă din multe puncte de vedere ca și gazul perfect, se vorbește de gaze perfecte deși riguros vorbind nu există decât un singur gaz perfect, cel ideal, definit anterior. Întrucât gazele reale prezintă unele abateri față de gazul perfect, chiar în stare rarefiată, convențional se numesc gaze perfecte acele gaze reale a căror comportare se apropie de comportarea gazului perfect.

Gazul perfect are căldura specifică independentă de presiune și de temperatură, pe când gazele perfecte (adică gazele asimilabile gazului perfect), au căldura specifică mai mult sau mai puțin variabilă cu temperatura. *Gazele a căror comportare se apropie de cea a gazului perfect, au fost numite de către Stodola gaze semiperfecte.* Se poate afirma că toate gazele (inclusiv vaporii) la presiuni mici, pot fi considerate gaze semiperfecte.

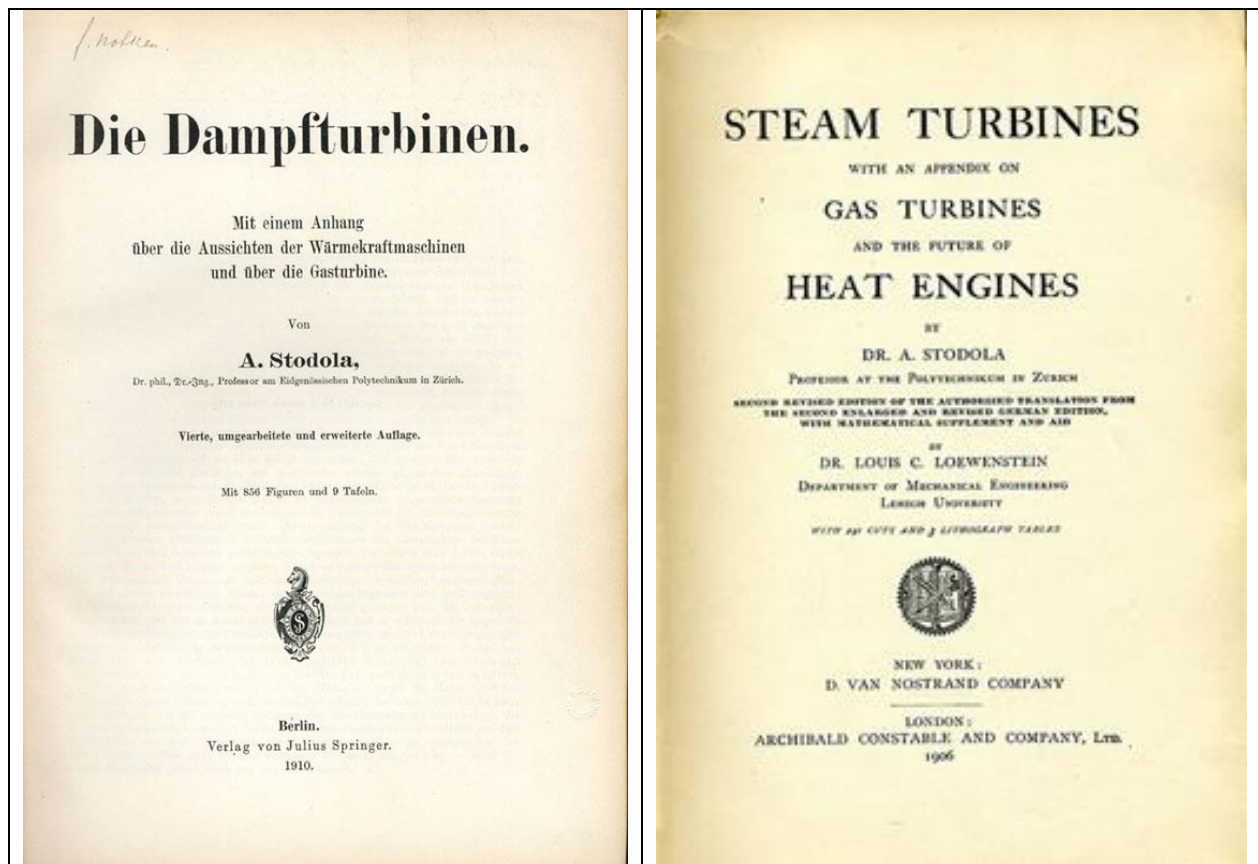
Aurel Boleslav Stodola (1859-1942) a fost un inginer, fizician și inventator slovac.



Aurel Stodola (1859-1942)

https://en.wikipedia.org/wiki/Aurel_Stodola#/media/File:Auguste_Stodola.jpg

A fost un pionier al termodinamicii tehnice și al aplicațiilor acesteia. A publicat cartea “*Die Dampfturbinen*” (Turbina cu abur) în anul 1903. Cartea a fost tradusă în limba engleză în anul 1906. Copertile cărții în limba germană (ediția din 1910) și în limba engleză (ediția din 1906), sunt prezentate alăturat.



Cartea tratează aspecte legate de curgerea fluidelor, vibrații, analiza tensiunilor din plăci, cochilii și discuri rotative, dar și aspecte legate de concentratori de tensiune în găuri și filete.

A fost profesor de inginerie mecanică la Institutul Politehnic din Zurich, Elveția, actualmente ETH Zurich (*Swiss Federal Institute of Technology in Zurich*) sau în germană (*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*), unde l-a avut student inclusiv pe Albert Einstein.

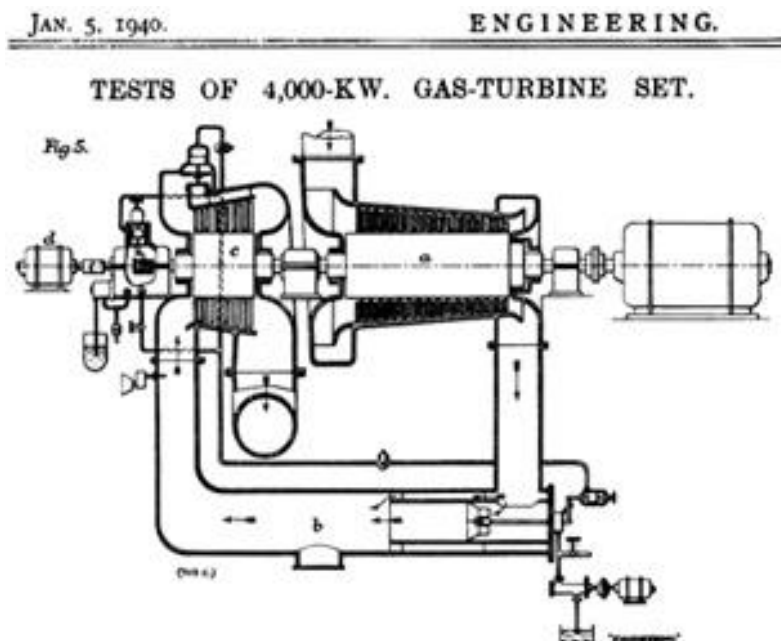
ETH Zurich este considerată una dintre universitățile de top din lume, fiind clasată pe locul 5 în domeniul inginerie și tehnologie, după Massachusetts Institute of Technology (MIT), Stanford University, Cambridge University și National University of Singapore în clasamentul “*QS World University Rankings*” (<http://www.topuniversities.com/>) (clasamentul se referă la anul 2016, consultat în anul 2017).

De-a lungul timpului (până în anul 2016), 21 de profesori sau studenți ai acestei universități au primit premiul Nobel. Cei mai celebri dintre aceștia sunt:

- Albert Einstein (Premiul Nobel pentru fizică în anul 1921);
- Niels Bohr (Premiul Nobel pentru fizică în anul 1922).

A contribuit la realizarea în anul 1939, a primei turbine cu gaz pentru producerea energiei electrice (informație disponibilă pe site-ul MIT “*Early Gas Turbine History*”):
http://web.mit.edu/aeroastro/labs/gtl/early_GT_history.html (consultat în data de 8.03.2016)

Turbina și generatorul electric sunt reprezentate într-un desen original din anul 1940, în figura alăturată. Se observă că puterea turbinei era de 4000 kW.



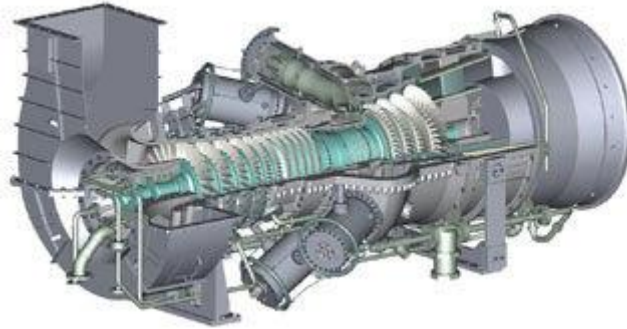
Prima turbină cu gaz pentru producerea energiei electrice

<http://web.mit.edu/aeroastro/labs/gtl/images/first-turbine.jpg>

a – compresor; b – cameră de ardere; c – turbină cu gaz; d – generator electric

Turbinele cu gaze reprezintă și în prezent, o categorie de aplicații tehnice în care se utilizează legile gazului perfect.

În figura alăturată este prezentată o turbină cu gaze modernă, produsă de compania Kawasaki, care poate fi cuplată cu un generator electric având puterea electrică de 7.81 kW.



Turbină cu gaze

http://img.directindustry.com/images_di/photo-g/17850-4797461.jpg

În figura alăturată este prezentată o turbină cu gaze produsă de compania MAN, cuplată cu generatorul electric.



Turbină cu gaze cuplată cu generatorul electric

https://primeserv.man-es.com/images/librariesprovider5/PrimeServ/Turbomachinery/pictures-620-x-230/gas-turbine-spare-parts.jpg?sfvrsn=be5f46a2_6

Ecuția de stare a gazului perfect, se poate scrie sub diferite forme:

- **Pentru un kmol de substanță:**

$$\frac{pV_M}{T} = \frac{p_N V_{MN}}{T_N} \Rightarrow pV_M = \frac{p_N V_{MN}}{T_N} T = R_M T$$

unde:

$p_N = 101325 \text{ N/m}^2 = 1.01325 \text{ bar}$ este presiunea normală fizică

$V_{MN} = 22.414 \text{ m}^3$ este volumul unul kmol de substanță în condiții normale fizice

$T_N = 273.15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ este temperatura normală fizică

$R_M = 8314 \text{ J/(kmol K)}$ este constanta universală a gazelor perfecte

Un mol este cantitatea de substanță care conține $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ particule. N_A este numărul lui Avogadro.

Un kmol de substanță conține $6.022 \cdot 10^{26}$ particule.

Între constanta universală a gazului perfect și numărul lui Avogadro (N_A) există relația:

$$R_M = k N_A$$

unde $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ este constanta lui Boltzmann.

- **Pentru n kmoli de substanță**, de masă m [kg] și masă molară M kg/kmol:

$$pV = n R_M T = n M R T = m R T$$

unde:

$R_M = M \cdot R$; $R = R_M / M = 8314 / M \text{ [J/(kg K)]}$ este constanta de gaz perfect a gazului respectiv.

- **Pentru 1 kg de substanță:**

$$pv = RT$$

unde $v \text{ [m}^3/\text{kg]}$ este volumul specific al gazului perfect (inversul densității).

În aplicațiile uzuale din tehnică, se pot aplica legile gazului perfect.

Avogadro (Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e di Cerreto) (1776-1856) a fost un om de știință italian care a avut contribuții special la dezvoltarea teoriei moleculare.



Avogadro (1776-1856)

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Avogadro_Amedeo.jpg

Avogadro a publicat în anul 1811 lucrarea “*Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons*” (Încercarea de a determina masele relative ale moleculelor elementare ale corpurilor și a proporțiilor în care acestea intră în combinații). Lucrarea a fost publicată în *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire naturelle* (Revista de fizică, de chimie și istorie naturală).

Textul original este disponibil pe internet:

https://www.bibnum.education.fr/sites/default/files/avogadro_masses_relatives.pdf

În această lucrare Avogadro enunță o ipoteză care apoi a fost preluată de lumea științifică sub forma legii lui Avogadro, și care în prezent este enunțată astfel: *Volume egale ale oricăror gaze, aflate la aceeași temperatură și presiune, au același număr de molecule.*

Această lege definește relația de proporționalitate existentă între volumul gazelor și numărul de molecule componente:

$$V \sim n$$

Această proporționalitate poate fi exprimată prin raportul dintre volum și numărul de molecule, sub forma:

$$\frac{V}{n} = \text{constant} = \frac{R_M T}{p} \Rightarrow pV = nR_M T$$

Această relație reprezintă ecuația de stare pentru n kilomoli de substanță.

În lucrarea publicată în 1811, menționată anterior, ipoteza lui Avogadro nu a fost enunțată exact sub forma cunoscută în prezent, ci a fost prezentată ca o lege a gazelor determinată experimental, care face legătura între volumele ocupate de gaze și cantitatea de substanță din acestea. În lucrarea sa, Avogadro face referire la elemente ale teoriei atomice elaborate de Dalton în perioada (1803-1806) și la observațiile experimentale ale lui Gay-Lussac (1808).

En partant de cette hypothèse, on voit qu'on a le moyen de déterminer très-aisément les masses relatives des molécules des corps qu'on peut avoir à l'état gazeux, et le nombre relatif de ces molécules dans les combinaisons; car les rapports des masses des molécules sont alors les mêmes que ceux des densités des différens gaz, à pression et température égales, et le nombre relatif des molécules dans une combinaison, est donné immédiatement par le rapport des volumes des gaz qui la forment. Par

Fragment din lucrarea lui Avogadro din 1811

Lucrarea lui Avogadro face diferența dintre atom (de exemplu O) și molecula sa (de exemplu O₂), contribuind la fundamentarea noțiunii de moleculă și a notației utilizate în chimia modernă. Textul original este dificil de citit și interpretat, deoarece conține numeroase inexactități, în contextul în care noțiunile de atom și moleculă nu erau încă foarte bine definite, în 1811.

Legea lui Avogadro a fost enunțată ulterior, iar numărul lui Avogadro a fost calculat de asemenea ulterior, pornind de la ipotezele enunțate într-o manieră empirică de Avogadro în 1811.

Boltzmann (Ludwig Eduard Boltzmann) (1844-1906) a fost un fizician și filozof austriac a cărui cea mai importantă contribuție științifică a fost dezvoltarea mecanicii statistice, care explică modul în care proprietățile atomilor (ca de exemplu masa, sarcina electrică și structura), determină proprietățile fizice ale materiei (ca de exemplu viscozitatea, conductivitatea termică și difuzivitatea).



Boltzmann (1844-1906)

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/ad/Boltzmann2.jpg/225px-Boltzmann2.jpg>

Constanta lui Boltzmann (k), este o mărime fizică ce face legătura între nivelul energetic al particulelor și temperatură.

Constanta lui Boltzmann se calculează ca raportul dintre constanta universală a gazului perfect, $R_M = 8314 \text{ J}/(\text{kmol K})$ și numărul lui Avogadro, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

$$k = \frac{R_M}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Constanta lui Boltzmann reprezintă o legătură între nivelul macroscopic și microscopic al fizicii.

La nivel macroscopic, pentru o cantitate de substanță (gaz perfect) care conține n moli, ecuația de stare se poate scrie sub forma:

$$pV = n \cdot R_M \cdot T$$

Înlocuind constanta universală a gazului perfect (R_M), conform relației de definiție a constantei lui Boltzmann, se obține ecuația de stare sub forma:

$$pV = n \cdot N_A \cdot k \cdot T$$

unde

$n \cdot N_A$ este numărul total de molecule.

Pentru un mol de gaz perfect se obține:

$$pV_M = N_A \cdot k \cdot T$$

Ultimele două relații reprezintă forme a ecuației de stare la nivel microscopic, prin numărul total de molecule ale gazului perfect.

Legătura între nivelul energetic al particulelor individuale și temperatură, realizată de constanta lui Boltzmann, poate fi justificată pornind de la relația de calcul a presiunii, conform teoriei cinetico-moleculare:

$$p = \frac{1}{3} \frac{N_A}{V_M} \overline{mv^2}$$

unde

$\overline{v^2}$ este viteza pătratică medie a moleculelor.

Din ecuația de stare, la nivel microscopic se obține:

$$p = \frac{N_A}{V_M} kT$$

Prin egalarea două relații de definiție a presiunii se obține:

$$\frac{1}{3} \overline{mv^2} = kT \Rightarrow \overline{mv^2} = 3kT \Rightarrow \frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{3}{2} kT = 3 \frac{kT}{2}$$

Aceste relații definesc legătura dintre nivelul energetic al particulelor gazului perfect (energia cinetică: $\frac{1}{2} \overline{mv^2}$) și temperatura gazului perfect.

Din relațiile anterioare rezultă și principiul “*echipartiției energetice*” care poate fi enunțat astfel: Energia termică aferentă fiecărui grad de libertate al particulelor aflate la temperatura T, este de ordinul de mărime (kT/2) [J].

În relația anterioară se poate considera că vectorul viteză al particulelor gazului perfect prezintă 3 componente, respectiv 3 posibile translații, respectiv 3 grade de libertate (după cele 3 axe) și pentru fiecare din acestea, energia cinetică aferentă prezintă valoarea (kT/2) [J]. Această ipoteză este corectă în cazul gazului perfect, în care moleculele nu interacționează între ele și prezintă un comportament mai degrabă “mecanic”.

Extrapolarea considerațiilor privind gazul perfect, la gazele moleculare (reale) și introducerea în aceeași manieră a noțiunii de căldură specifică, este mai dificilă, deoarece gazele reale prezintă interacțiuni moleculare care determină manifestarea mai multor grade de libertate. De exemplu la gazele biatomice, pe lângă cele 3 translații apar și 2 rotații și o vibrație, deci în total 6 grade de libertate.

În termotehnică se definește *căldura specifică* la volum constant (c_v), sau la presiune constantă (c_p) ca fiind cantitatea de căldură necesară pentru creșterea temperaturii gazului (sau în general a corpurilor) cu un grad.

În cazul gazelor reale, căldura specifică depinde de parametrii termodinamici presiune și temperatură, în timp ce pentru gazul perfect căldura specifică este constantă.

Constanta lui Boltzmann prezintă un rol important și în introducerea noțiunii de entropie, care va fi abordată ulterior în cadrul cursului de termotehnică.

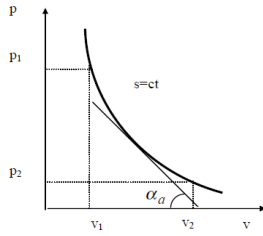
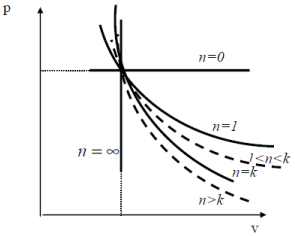
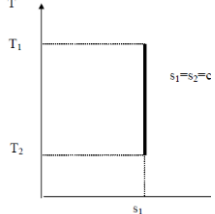
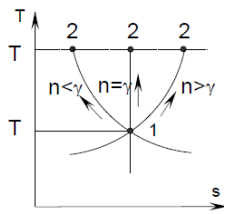
Referitor la constanta lui Boltzmann, Max Plank menționează în speech-ul pe care l-a susținut cu ocazia decernării premiului Nobel pentru Fizică în 1918:

... Această constantă este denumită constanta lui Boltzmann, deși, după cunoștințele mele, Boltzmann însuși nu a introdus-o niciodată – o stare de lucruri ciudată, care poate fi explicată prin faptul că Boltzmann după cum a menționat ocazional, nu s-a gândit niciodată la posibilitatea de a realiza o măsurare precisă a acestei constante.

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1918/planck-lecture.html

Transformările simple ale gazului perfect

	Izocoră Charles	Izobară Gay-Lussac	Izotermă Boile-Mariotte
Ecuția transformării	$v = \text{constant}$	$p = \text{constant}$	$T = \text{constant}$
Exponentul n	$n = \pm \infty$	$n = 0$	$n = 1$
Dependența dintre mărimile de stare	$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$
Căldura specifică	c_v	c_p	$\pm \infty$
Căldura	$Q_{12} = m \cdot c_v (T_2 - T_1)$ $Q_{12} = \frac{V}{k-1} (p_2 - p_1)$	$Q_{12} = m \cdot c_p (T_2 - T_1)$	$Q_{12} = L_{12}$ $Q_{12} = p_1 \cdot V_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$ $Q_{12} = m \cdot r \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$
Lucru mecanic	$L_{12} = 0$	$L_{12} = p(V_2 - V_1)$ $L_{12} = m \cdot r \cdot (T_2 - T_1)$	$L_{12} = p_1 \cdot V_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$ $L_{12} = m \cdot r \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$
Variația entalpiei	$H_2 - H_1 = Q_{12} + V(p_2 - p_1)$ $H_2 - H_1 = m \cdot c_p (T_2 - T_1)$	$H_2 - H_1 = Q_{12}$ $H_2 - H_1 = m \cdot c_p (T_2 - T_1)$	$H_2 - H_1 = 0$
Variația energiei interne	$U_2 - U_1 = Q_{12} = m \cdot c_v (T_2 - T_1)$ $U_2 - U_1 = Q_{12} = \frac{V}{k-1} (p_2 - p_1)$	$U_2 - U_1 = Q_{12} - L_{12}$ $U_2 - U_1 = m \cdot c_v (T_2 - T_1)$	$U_2 - U_1 = 0$
Variația entropiei	$s_2 - s_1 = m \cdot c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$	$s_2 - s_1 = m \cdot c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$	$s_2 - s_1 = m \cdot R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$
Reprezentarea în p-v			
Reprezentarea în T-s			

	Adiabată	Politropă
Ecuția transformării	$q_{12} = 0$	$c_n = \text{const}$
Exponentul n	$k = c_p / c_v$	n
Dependența dintre mărimile de stare	$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^k$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}$ $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$	$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$
Căldura specifică	0	$c_n = c_v \frac{n-k}{n-1}$
Cantitatea de căldură	$Q_{12} = 0$	$Q_{12} = \frac{k-n}{k-1} \cdot L_{12}$ $Q_{12} = m \cdot \bar{c}_v \frac{n-k}{n-1} (T_2 - T_1)$
Lucru mecanic	$L_{12} = \frac{1}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2)$ $L_{12} = \frac{m \cdot r}{k-1} (T_1 - T_2)$ $L_{12} = \frac{p_1 v_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \right]$	$L_{12} = \frac{1}{n-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2)$ $L_{12} = \frac{m \cdot r}{n-1} (T_1 - T_2)$ $L_{12} = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$
Variația entalpiei	$H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$ $H_2 - H_1 = m \cdot \bar{c}_p (T_2 - T_1)$	$c_n = \frac{n \cdot c_v - c_p}{n-1} = c_v \frac{n-k}{n-1}$
Variația energiei interne	$U_2 - U_1 = L_{12}$ $U_2 - U_1 = m \cdot c_v (T_1 - T_2)$	$n = \frac{c_p - c_n}{c_v - c_n} = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log V_2 - \log V_1} = \frac{\log \frac{p_1}{p_2}}{\log \frac{V_2}{V_1}}$
Variația entropiei	$s_2 - s_1 = 0$	$s_2 - s_1 = m \cdot c_{pol} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$
Reprezentarea în p-v		
Reprezentarea în T-s		

Jacques Charles (1746-1823) a fost inventator, om de știință și matematician francez. A fost profesor și membru al Academiei de Științe din Paris, începând cu anul 1785.



Jacques Charles (1746-1823)

<https://media1.britannica.com/eb-media/66/132466-004-195B00E7.jpg>

Charles a construit împreună cu frații Anne-Jean și Nicolas-Louis Robert, primul balon umplut cu hidrogen, care a fost manevrat de un echipaj uman.

Frații Robert erau ingineri și dețineau un atelier în Paris. Balonul cu hidrogen a fost manevrat de Jacques Charles și de Nicolas-Louis Robert, unul din cei doi frați.



Primul balon umplut cu hidrogen, manevrat de un echipaj uman (1783)

Primul zbor efectuat cu acest balon, a fost realizat în luna august din anul 1783. Balonul a decolat de pe "Champ de Mars" locul pe care în prezent este amplasat turnul Eiffel, iar printre privitori se afla și Benjamin Franklin. Zborul a durat 2 ore și 5 minute, altitudinea maximă atinsă a fost de 500 m, iar lungimea parcursă a fost de 36 km.

Legea care descrie tendința de dilatare a gazelor încălzite (la presiune constantă), a fost formulată de Joseph Louis Gay-Lussac în 1802, dar acesta se referă în manuscrisul său "*Recherches sur la dilatation des gaz et des vapeurs*", publicat în *Annales de chimie*, 43, 137 (1802), la o lucrare nepublicată a lui Jacques Charles.

Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850), a fost un chimist și fizician francez.



Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850)

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/2f/Gaylussac.jpg/225px-Gaylussac.jpg>

Este cunoscut pentru câteva contribuții științifice, între care cele mai importante sunt următoarele:

- În 1805 descoperă împreună cu prietenul său Alexander von Humboldt, că apa este constituită din hidrogen (două părți) și oxigen (o parte);
- În 1802 formulează legea care ulterior a fost denumită legea Gay-Lussac, care menționează că dacă presiunea unui gaz se menține constantă, atunci prin încălzire, volumul gazului crește liniar cu temperatura;
- În 1808 a descoperit elementul chimic “bor”, împreună cu Sir Humphry Davy și cu Louis Jacques Thénard;
- În 1811 a descoperit un nou element chimic, pentru care a propus denumirea “iod”.

În anul 1804 a construit împreună cu Jean-Baptiste Biot (fizician, astronom și matematician francez), un balon cu aer cald, cu care a zburat până la altitudinea de 7016 m, într-o investigație de pionierat a atmosferei terestre.



Gay-Lussac și Biot în balonul cu aer cald

https://en.wikipedia.org/wiki/File:Early_flight_02561u_%285%29.jpg

Scopul zborului a fost reprezentat de dorința de a recolta probe de aer de la diferite altitudini, pentru a determina diferențele de temperatură și umiditate.

Robert Boyle (1627-1691) fost un filozof, fizician, chimist și inventator irlandez.



Robert Boyle (1627-1691)

https://en.wikipedia.org/wiki/File:The_Shannon_Portrait_of_the_Hon_Robert_Boyle.jpg

Este cunoscut pentru legea pe care a enunțat-o în 1662, care descrie relația de inversă proporționalitate între presiunea și volumul unui gaz aflat într-un sistem închis, dacă temperatura acestuia este menținută constantă.

În tinerețe a realizat o listă de dorințe "*wish list*" care cuprindea 24 de invenții care în prezent au devenit toate realitate. Între aceste dorințe se numără: prelungirea vieții, arta zborului, lumina neîntreruptă, realizarea unei armuri ușoare și foarte dure, un vapor care să poată naviga indiferent de direcția din care bate vântul, un vapor care să nu poată fi scufundat, o modalitate practică și precisă pentru determinarea longitudinii, medicamente care să poată controla imaginația, trezirea, memoria și alte funcții, provocarea unui somn liniștit, etc.

Edme Mariotte (1620-1684), a fost un fizician și preot francez.



Edme Mariotte (1620-1684)

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/hu/6/6e/Edme_Mariotte.jpeg

Este cunoscut pentru că în 1669 în lucrarea sa "*Second essai. De la nature de l'air*" (A doua încercare. Despre natura aerului), a enunțat independent de Boyle, relația de inversă proporționalitate între presiunea și volumul unui gaz aflat într-un sistem închis, dacă temperatura acestuia este menținută constantă. Această lege îi este atribuită și lui Mariotte, cu toate că Boyle o publicase deja în 1662, deci cu 7 ani înainte.

Exemple de aplicații tehnice în care se întâlnesc transformările gazului perfect și ecuațiile acestor transformări:

- Motoare cu ardere internă (Otto, Diesel, etc.)
- Instalații de turbine cu gaze (terestre, aeriene, navale, etc.)
- Compresoare de aer sau gaze.

Amestecuri de gaze perfecte

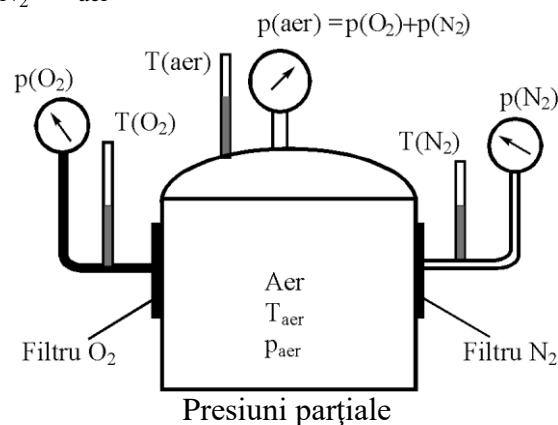
În practică se utilizează rar substanțe pure, ca agenți termodinamici. De cele mai multe ori se utilizează amestecuri de substanțe, respectiv amestecuri de gaze. De exemplu gazele de ardere sunt formate din amestecul unor gaze ca: N_2 , CO_2 , CO , SO_2 , NO_x , vapori de H_2O , O_2 etc., iar aerul este în principal un amestec de N_2 și O_2 . De aceea studiul amestecurilor de gaze prezintă un deosebit interes practic. De exemplu procesele termodinamice dintr-un motor cu ardere internă, sunt mult mai ușor de tratat analitic dacă se cunosc proprietățile termofizice ale amestecului de gaze din cilindru, decât dacă se lucrează cu fiecare component în parte.

Prin amestec de gaze se înțelege un amestec mecanic omogen, realizat prin difuzie între mai multe gaze componente, care își păstrează fiecare proprietățile chimice. Datorită agitației termice, moleculele gazelor componente se răspândesc uniform în întregul volum.

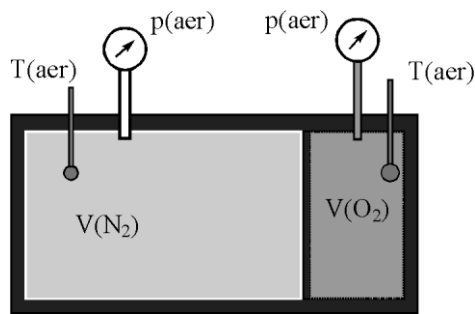
Conform acestei definiții, într-un amestec de gaze perfecte nu apar reacții chimice între componenți la temperatura și presiunea amestecului, fiecare component are proprietățile gazelor perfecte și își păstrează aceste proprietăți. De asemenea, amestecul de gaze se supune legilor gazelor perfecte. Având în vedere definiția gazului perfect, conform căreia volumul moleculelor este neglijabil și nu există forțe intermoleculare, se admite că fiecare component se comportă ca și cum ar fi singur în spațiul care-i stă la dispoziție.

În studiul amestecurilor de gaze se utilizează două noțiuni foarte importante:

- *Presiunea parțială* a unui component i , dintr-un amestec de gaze (notată cu p_i), este presiunea pe care ar avea-o componentul respectiv, dacă ar fi singur la temperatura și volumul amestecului. Presiunea parțială este aceeași indiferent dacă acel component ocupă singur tot volumul, sau îl ocupă împreună cu celelalte componente. Pentru a evidenția presiunea parțială a oxigenului și a azotului din aer se consideră un rezervor prevăzut cu trei manometre. Manometrele laterale sunt legate de rezervor prin intermediul unor filtre imaginare, care lasă să treacă numai oxigenul, (cel din stânga), respectiv numai azotul (cel din dreapta). În aceste condiții cele două manometre indică presiunea parțială a oxigenului și a azotului, dacă $T_{O_2} = T_{N_2} = T_{aer}$.



- *Volumul parțial* al unui component este volumul componentului respectiv, la temperatura și presiunea amestecului. Altfel spus, volumul parțial este volumul pe care l-ar ocupa un component după ce ar fi comprimat de la presiunea parțială, proprie până la presiunea totală a amestecului, fiind la aceeași temperatură cu amestecul. În figura alăturată se prezintă volumele parțiale ale oxigenului și azotului din aer, obținute prin separarea componentelor printr-un perete imaginar, mobil, astfel încât să se asigure aceeași presiune fiecărui component, egală cu presiunea amestecului și având temperatura acestuia.



Volumuri parțiale

Pe lângă mărimile de stare folosite în mod curent, pentru descrierea analitică a proprietăților amestecurilor de gaze sunt necesare mărimi care să precizeze compoziția acestora. În acest scop se utilizează:

- **Participația masică** (g_i) a unui component i , se definește prin raportul dintre masa acestuia m_i și masa întregului amestec m :

$$g_i = \frac{m_i}{m} [-] = 100 \frac{m_i}{m} [\%]$$

- **Participația volumică** (r_i) a unui component este raportul dintre volumul parțial V_i al componentului respectiv și volumul total V al amestecului:

$$r_i = \frac{V_i}{V} [-] = 100 \frac{V_i}{V} [\%]$$

- **Participația molară** (fracția molară) (x_i) este raportul dintre numărul de moli (sau kmoli) ai componentului n_i și numărul de moli (kmoli) ai amestecului n :

$$x_i = \frac{n_i}{n} [-] = 100 \frac{n_i}{n} [\%]$$

Amestecurile de gaze perfecte respectă două legi de bază.

Legea lui Dalton (1802) exprimă relația dintre presiunile parțiale și presiunea amestecului:

Într-un amestec de gaze perfecte, care nu reacționează chimic între ele, fiecare gaz se comportă ca și cum ar ocupa singur întreg volumul amestecului, presiunea totală a amestecului fiind egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente.

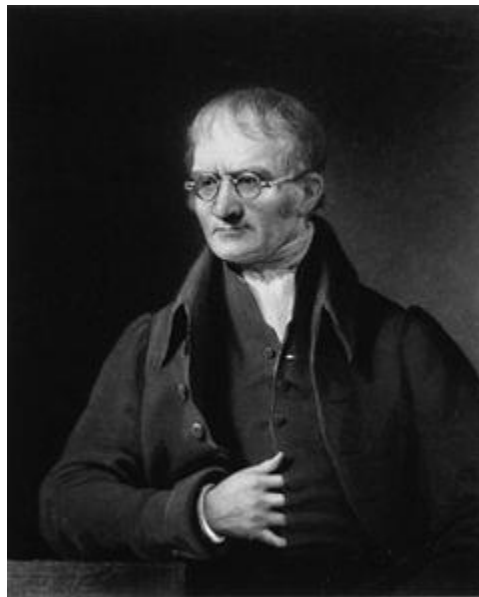
$$p = \sum p_i$$

Legea lui Amagat (1880) exprimă relația dintre volumele parțiale și volumul amestecului: Volumul ocupat de un amestec de gaze perfecte este egal cu suma volumelor parțiale ale gazelor componente.

$$V = \sum V_i$$

Toate aceste relații sunt deosebit de utile la verificarea compoziției amestecurilor de gaze perfecte, determinate experimental sau prin calcul.

John Dalton (1766-1844) a fost chimist, fizician și meteorolog englez.



John Dalton (1766-1844)

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/d/d4/John_Dalton_by_Charles_Turner.jpg/240px-John_Dalton_by_Charles_Turner.jpg

Este cunoscut pentru studiile sale de pionierat care au contribuit la dezvoltarea teoriei atomice moderne și pentru cercetările sale privind capacitatea de a distinge culorile, denumită în onoarea sa ca Daltonism.

L-a avut ca student pe James Prescott Joule, fizician englez, care a studiat natura căldurii și capacitatea acesteia de a se transforma în lucru mecanic (energie mecanică). Aceste studii a stat la baza enunțării principiului I al termodinamicii, denumit și principiul conservării energiei.

Émile Hilaire Amagat (1841-1915) a fost un fizician francez.



Émile Hilaire Amagat (1841-1915)

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:60_-_Emile-Hilaire_Amagat.jpg?uselang=fr

A efectuat numeroase studii referitoare la izotermele unor gaze și a inventat manometrul hidraulic, denumit și manometrul cu tub “U”, capabil să măsoare presiuni până la cca. 3200 bar.

A enunțat legea care în prezent îi poartă numele, în 1880.

A fost ales membru al Academiei Franceze, în 9 iunie 1902.

În 1903 a fost nominalizat la premiul Nobel pentru fizică, premiu care în acel an le-a fost acordat lui Marie Curie, Pierre Curie și Henri Becquerel pentru cercetărilor lor referitoare la radiație.

Mărimile fizice ale amestecurilor de gaze perfecte

Nr. crt.	Mărimea	Relații de calcul	Observații
1.	Densitatea	$\rho = \sum \rho_i r_i = \sum \rho_i x_i$	ρ_i la starea de volum parțial
2.	Volumul specific	$v = \sum v_i g_i$	v_i la starea de volum parțial
3.	Masa molară	$M = \sum M_i r_i = \sum M_i x_i$	aparentă
4.	Constanta de gaz perfect	$R = \sum R_i g_i = R_M / M$	$R_M = 8314 \text{ J / (kmol K)}$
5.	Presiunea parțială	$p_i = p r_i = p x_i$	
6.	Căldura specifică	$c = \sum c_i g_i ; c' = \sum c'_i r_i$	
7.	Căldura molară	$C_M = \sum C_{Mi} r_i$	
8.	Relații între participații	$g_i = r_i \frac{\rho_i}{\rho} = r_i \frac{M_i}{M}$ $r_i = x_i$	
9.	Energia internă specifică	$u = \sum u_i g_i$	
10.	Entalpia specifică	$h = \sum h_i g_i$	
11.	Temperatura	$t = \frac{\sum c_i g_i t_i}{\sum c_i g_i} = \frac{\sum c'_i r_i t_i}{\sum c'_i r_i}$	

Exemple de amestecuri de gaze perfecte, des întâlnite în tehnică:

- Gazele de ardere (în aplicații legate de arderea combustibililor)
- Aerul umed (în toate aplicațiile de climatizare)