

Structura materiei

Scopul acestor note de curs este acela de a explica proprietățile macroscopice ale obiectelor (temperatură, presiune, duritate, proprietăți termice, electrice, optice) pe baza structurii lor sub-microscopice ($\sim 10^{-9}$ m).

Studiul structurii materiei este important pentru înțelegerea fenomenelor meteorologice terestre, a plasmelor stelare sau a materiei condensate din interiorul Pământului. În particular studiul gazelor furnizează modelele potrivite pentru studiul conducției electrice și termice.

În industrie, cunoașterea structurii este utilă la fabricarea, prin tehnologii nanometrice, a materialelor cu proprietăți deosebite (cu memorie, adaptive, ultra-ușoare, electro- și magnetostrictive, „inteligente” etc.).

Cuprins

I. Unificarea materie-energie

Structura discretă a materiei

Relația masă-energie

Dualismul undă-particulă

II. Sisteme moleculare

Molul

Ipotezele reprezentării cinetico-moleculare

Temperatura

Presiuni

Vapori saturați

I. Unificarea materie-energie

Structura discretă a materiei

În studiul legilor care descriu mișcările obiectelor macroscopice, nu se pune problema structurii acestor corpuri. Totuși, este evident că lucrurile care ne înconjoară posedă și alte proprietăți decât cele care intervin în descrierea mișcării lor, proprietăți legate de alte fenomene decât cele mecanice. De exemplu, la schimbarea temperaturii unui corp solid, se observă o modificare a dimensiunilor sale. Această modificare se va explica cu ușurință, dacă se admite că acest corp este constituit dintr-un număr imens de particule infime, *moleculele*, care nu pot fi văzute cu microscopul optic (rezoluția microscopului optic este de ordinul micrometrilor). Molecula este cea mai mică particulă care păstrează toate proprietățile substanței din care provine. Nu se poate vorbi de o jumătate de moleculă *de apă*; molecula se poate descompune în particulele constitutive, dar acestea nu mai sunt apă, ci *atomi* de hidrogen (H_2) și oxigen (O_2). Deși dispuse una lângă alta, moleculele nu sunt „lipite” între ele, ci există anumite distanțe. Când corpul se încălzește, modificarea volumului se poate explica prin variația distanței dintre molecule.

Deși ideea asupra structurii *discrete*, *discontinue* a substanței își are originea în antichitate, totuși argumentele științifice pentru susținerea ei au apărut mult mai târziu. Cunoaștem acum că moleculele sunt compuse din *atomi*, care, la rândul lor, sunt formați din *nuclee* și *electroni* (sub forma de înveliș electronic). Molecula păstrează proprietățile substanței, atomul păstrează proprietățile *elementelor chimice* din tabelul lui Mendeleev¹. Întreaga varietate de molecule cunoscute este data de doar circa 120 specii de atomi², atomii elementelor chimice, dintre care numai 92 se găsesc în natură, restul fiind obținuți artificial, în marile acceleratoare de particule³. Unele molecule conțin un număr mic de atomi: heliul (He) sau cuprul (Cu) câte unul, oxigenul (O_2) sau acidul clorhidric (HCl) câte doi, apa (H_2O) sau dioxidul de carbon (CO_2) câte trei, amoniacul (NH_3) patru, metanul (CH_4) cinci, dar majoritatea moleculelor conțin un număr mult mai mare de atomi. Descompunerea unei molecule în atomii constituenți poartă numele de *disociere*.

În mod normal, atomii și moleculele (de dimensiuni nanometrice $\sim 10^{-9}m$) sunt structuri neutre din punct de vedere electric, dar pot pierde sau captura *electroni*, devenind, astfel, *ioni* (atomici, sau moleculari) pozitivi, respectiv negativi.

Particule elementare

Particulele sunt considerate „elementare”, dacă nu se cunosc constituenți ai acestora⁴. Conform cunostintelor actuale, exista două clase de particule elementare: *leptonii* și *quarcii*. Cea mai

¹ Tabelul periodic al elementelor sau tabelul lui Mendeleev,

<https://www.google.ro/search?q=periodic+table+of+elements&biw=1264&bih=651&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&sqi=2&ved=0CCUQsARqFQoTCMjq4djl4McCFYVeFAodSfEBYA>

² Numarul de atomi din Universul observabil este de aproximativ $\sim 10^{80}$.

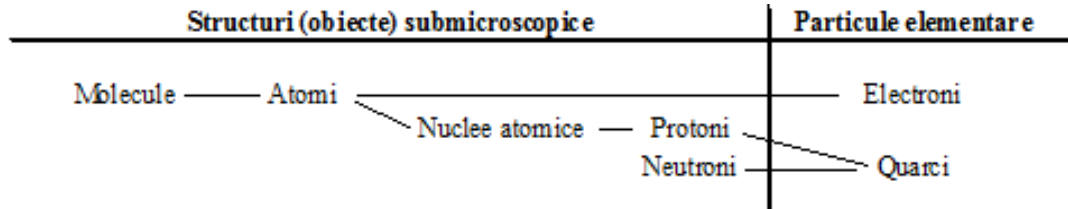
³ Precum cel al Centrului European pentru Cercetări Nucleare (CERN), <http://public.web.cern.ch/public/>.

⁴ Particule elementare cunoscute sunt *leptonii* și *quarcii*, cu dimensiuni sub $10^{-15}m$, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>.

cunoscuta particula elementara este *electronul*, care face parte din clasa leptonilor.

Quarcii cunoscuți sunt în număr de șase, ale căror combinații formează diverse tipuri de particule, cum sunt, de exemplu, *protonii* și *neutronii*, care intră în componența nucleului atomic (cu dimensiunea de ordinul $\sim 10^{-14}$ m) (<https://en.wikipedia.org/wiki/Quark#Mass>).

Schema simplificată a structurii materiei



Electron-voltul. În cazul particulelor sub-microscopice, o unitate de măsură adecvată pentru energie este *electron-voltul* (simbol eV), având semnificația energiei unei sarcini electrice electronice accelerată sub o tensiune electrică de un volt:

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} \times 1\text{V}, \text{ de unde } 1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}.$$

Exemplu

Energia cinetică a unui electron și a unui proton accelerați în câmpul electric dintre doi nori atmosferici între care există o tensiune electrică de 10 milioane de volți ($10^7 \text{V} = 10 \text{MV}$) este aceeași, de $10^7 \text{eV} = 10 \text{MeV}$. În funcție de semnul sarcinii electrice diferă sensul de mișcare a fiecărei particule.

Relația masă-energie

Deși contravine percepțiilor noastre curente despre mediul înconjurător, cunoștințele actuale ne conduc la a accepta un fapt aparent surprinzător, dar în concordanță cu natura lumii înconjurătoare:

Masa și energia sunt forme ale unei entități unice, denumită convențional *masă-energie*.

Proprietatea inerție (caracterizată de mărimea fizică masă) și proprietatea de a efectua lucru mecanic (caracterizată de mărimea fizică energie) sunt fațete ale aceleiași stări a obiectului.

Energia totală

Teoria relativității⁵ indică faptul că, în anumite condiții, însuși obiectul material ar putea fi convertit în energie, existând corespondența cantitativă dintre *energia totală* a acestuia și *masa* sa, prin constanta $c = 3 \cdot 10^8 \text{m/s}$, care este viteza luminii în vid:

$$E = mc^2.$$

Relația este probată experimental în cazul particulelor elementare care intervin în *reacțiile*

⁵ Elaborată de Albert Einstein în 1911.

nucleare.

Aplicație

Relația anterioară stă la baza *energeticii nucleare*, toate centralele atomo-electrice convertind în căldură o fracțiune a masei combustibilului nuclear. Reacțiile nucleare utilizabile, exoterme, pot fi de *fisiune*⁶ (descompunere a nucleelor atomice), sau de *fuziune*⁷ (combinare a unui nucleu atomic noi, cum sunt reacțiile din Soare, unde nucleele de hidrogen fuzionează în nucleu de heliu), respectând un bilanț masă-energie de forma:

$$\underbrace{\sum_k m_k c^2}_{\text{înaintea de reacție}} = \underbrace{\sum_k m'_k c^2}_{\text{după de reacție}} + \underbrace{Q}_{\text{caldura degajată}},$$

unde suma maselor înainte de reacție este mai mare decât suma maselor rezultate după reacție,

$$\sum_k m_k > \sum_k m'_k,$$

diferența de masă fiind convertită în căldură

$$c^2 \left(\sum_k m_k - \sum_k m'_k \right) = Q.$$

Ulterior, căldura este convertită în lucru mecanic cu ajutorul *motoarelor termice*, conversia făcându-se cu *randament subunitar*. În sfârșit, lucrul mecanic este transformat în energie electrică cu ajutorul generatoarelor electrice.

Exemplu

Căldura obținută din conversia unui gram de uraniu este

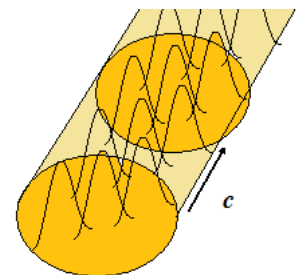
$$E = mc^2 \Rightarrow Q = 10^{-3} \text{ kg} \times (3 \cdot 10^8)^2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \Rightarrow Q = 9 \cdot 10^{13} \text{ J}, \text{ echivalenta cu } 25 \text{ GWh}.$$

Această energie este aproximativ egală cu consumul zilnic de energie electrică al unui oraș de mărimea Bucureștiului.

Dualismul undă-particulă

Fotonul

O particulă elementară aparține *fotonului*⁸. Noțiunea a apărut din constatarea că anumite fenomene în care sunt implicate undele electromagnetice *nu se pot explica* cu ajutorul teoriei ondulatorii, necesitând explicații de natură *corpusculară*.



Câmpul undei ca flux de fotoni

⁶ Tehnologiile actuale din centralele atomo-electrice industriale (precum cea de la Cernavodă) utilizează fisiunea.

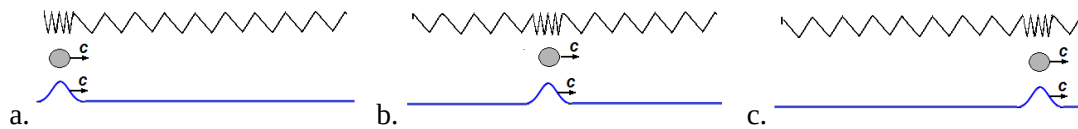
⁷ O astfel de centrală experimentală este în construcție la Cadarache, Franța.

⁸ Face parte dintre particulele *de schimb*, care stau la baza tipurilor de interacții cunoscute <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html> și <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>.

Spre exemplu, *efectul fotoelectric*⁹ pune în evidență faptul că *undele electromagnetice se comportă ca un flux de particule, numite fotoni*.

Fotonul poate fi imaginat ca echivalentul unui tren de unde (puls) din caracterizarea ondulatorie.

Dacă se ține cont că unda este procesul prin care perturbația unui câmp (de forțe) se propagă prin spațiu, având început și sfârșit, atunci analogia fotonului cu un obiect în mișcare este justificată. Interacțiunile sunt mari în zona în care se află obiectul, și mici, până la neglijabile, în rest.



Ilustrarea fenomenului de propagare a unei perturbații tip undă reală (sus), corp (mijloc) și reprezentare ondulatorie (jos).

Deosebirea este aceea ca un obiect are o frontieră, care-l delimitează net¹⁰ față de mediul în care se mișcă, pe când limitele zonei de compresie a resortului nu sunt atât de evidente.

Fotonul are *masă de repaus nulă* $m_{0,\text{foton}}=0$ (nu există foton în repaus). El *există doar în mișcare, cu viteza luminii* $v_{\text{foton}}=c$.

Ținând cont că undele electromagnetice au proprietăți corpusculare, s-a pus și problema inversă, dacă particulele materiale cunoscute au proprietăți caracteristice undelor. Răspunsul este afirmativ, electronii, atomii, protonii au evidențiat proprietăți caracteristice undelor, precum interferența și difracția. Proprietățile ondulatorii ale corpurilor în mișcare pot fi puse în evidență, prin măsurători, doar în cazul corpurilor mici, de dimensiuni sub-microscopice¹¹. Prin urmare, putem vorbi de proprietățile ondulatorii ale unei mingi de tenis în mișcare, ca și de cele ale electronului, dar doar în cazul ultimului vom putea măsura, să zicem, lungimea de undă.

*Entitățile materiale (electron, neutron, proton, etc.) au mase de repaus nenule, și nu se pot mișca decât cu viteze mai mici decât viteza luminii*¹²:

$$m_{0,\text{particula materială}} > 0, \quad v < c.$$

Particule și structuri materiale uzuale

Electron	Masa de repaus $m_{0,\text{electron}} = 9,1091 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	Sarcina electrică $e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Proton	Masa de repaus $m_{0,\text{proton}} = 1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	Sarcina electrică $q_p = +1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Neutron	Masa de repaus $m_{0,\text{neutron}} = 1,6748 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	Sarcina electrică $q_n = 0$

În concluzie, se poate enunța ceea ce este cunoscut ca “*dualismul undă-particulă*”:

Undele au proprietăți corpusculare și reciproc, obiectele în mișcare au proprietăți caracteristice undelor.

⁹ A fost explicat de A. Einstein cu ajutorul noțiunii de foton, pentru care a luat premiul Nobel în anul 1921.

¹⁰ Acest lucru nu este riguros adevărat, deoarece vizualizarea corpului este afectată de difracție (v. fascicula *Unde*).

¹¹ Valabil pentru stadiul actual de dezvoltare științifică.

¹² În această fasciculă, prin viteza luminii se înțelege viteza luminii în vid, dacă nu este precizat în mod expres alt caz.

În cazul undelor de natură electromagnetică, particulele se numesc fotoni (echivalent, undele electromagnetice sunt fluxuri de fotoni). Pentru alte unde, denumirile diferă (spre exemplu, particula undelor gravitationale este *gravitonul*).

Dualismul undă-particulă va fi exprimat în cele ce urmează prin relații cantitative – relațiile de unificare.

Relațiile de unificare¹³

Relațiile generale de legătură dintre mărimile ondulatorii – frecvența f și lungimea de undă λ –, pe de-o parte, și cele corpusculare – energia $\mathcal{E}$ și impulsul p – sunt:

$$f = \frac{\mathcal{E}}{h}; \quad \lambda = \frac{h}{p},$$

unde constanta de proporționalitate h este *constantă lui Planck* $h=6,63 \cdot 10^{-34}$ Js.

Fotonii au inerție mecanică, având masa de mișcare, care este nenulă.

Exemplu

Să calculăm impulsul și masa de mișcare a fotonului “verde”, cu lungimea de undă $\lambda=555$ nm. Energia acestui foton este

$$\varepsilon_{\text{foton}} = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \varepsilon_{\text{foton}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{5,55 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 3,6 \cdot 10^{-19} \text{ J, sau } 2,25 \text{ eV.}$$

$$\text{Impulsul fotonului } \pi_{\text{foton}} = \frac{h}{\lambda}, \text{ de unde } \pi_{\text{foton}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{5,55 \cdot 10^{-7} \text{ m}} \Rightarrow \pi_{\text{foton}} = 1,2 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot \text{m/s.}$$

Pentru comparație, un fir de praf cu masa de $1 \mu\text{g}$, aflat în mișcare cu viteza de 1 mm/s , are impulsul de $10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{m/s}$, deci cu 18 ordine de mărime mai mare!

Aplicații: motoare neconvenționale.

Fotonii, având impuls, îl pot transmite, prin ciocnire, punând în mișcare vehicule spațiale. De asemenea, se pot imagina motoare cu reacție, locul jetului de gaze fiind luat de fluxul de fotoni de la un laser aflat pe vehicul.

Masa de repaus și masa de mișcare

Masa, ca măsură a inerției, nu este constantă, ci *depinde* de viteza v cu care se mișcă obiectul, conform relației¹⁴

¹³ Elaborată de Louis de Broglie, în anul 1924.

¹⁴ Demonstrabilă în cadrul teoriei relativității.

$$m(v) = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}},$$

unde m_0 este masa de repaus, iar $c=3 \cdot 10^8$ m/s este viteza luminii în vid.

Particulele materiale au masă de repaus nenulă. Pe măsură ce viteza acestora se apropie de valoarea limită cunoscută $c=3 \cdot 10^8$ m/s, inertia sa (deci masa) tinde spre infinit, făcând imposibilă accelerarea și creșterea în continuare a vitezei. **Substanțele care formează materia, în sensul comun al cuvântului, sunt formate din particule materiale.**

Energia de mișcare (energia cinetică) a unui corp în mișcare cu viteza v , în absența câmpurilor externe, se poate scrie în funcție de masa de mișcare m și masa de repaus m_0 :

$$(m - m_0)c^2 = E_C.$$

În consecință, relația cunoscută din mecanica clasică pentru energia unui obiect, se modifică, sub forma:

$$\underbrace{E(m_0, p_x, p_y, p_z, x, y, z)}_{\text{energie totală, depinde de impuls și poziție}} = \underbrace{E_0(m_0)}_{\text{energie de repaus, depinde de masa de repaus}} + \underbrace{E_C(p_x, p_y, p_z)}_{\text{energie cinetică, depinde de impuls}} + \underbrace{E_P(x, y, z)}_{\text{energie potențială depinde de poziția obiectului în câmpuri}}$$

Exemplu

Viteza la care energia de repaus este egală cu energia cinetică este:

$$(m - m_0)c^2 = m_0c^2 \Rightarrow \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} = 2m_0 \Rightarrow 1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2 = \frac{1}{4} \Rightarrow v = 0,866 \cdot c.$$

Aceasta este viteza la care energia totală este repartizată în mod egal între energia de mișcare și cea de repaus. La viteze mai mari de $0,866c$, energia de mișcare (cinetică) o depășește pe cea de repaus.

La viteza de $0,995c$ energia cinetică este de zece ori mai mare decât energia de repaus. Prin urmare, la viteze $v > 0,995c$, energia de repaus se poate neglija.

Observații

1. În mecanica clasică, vitezele de mișcare sunt mici, și nu ne interesează fenomenele relativiste, deoarece acestea fie nu se produc la energii atât de mici, fie, dacă se produc, efectele sunt neglijabile. Pentru obiecte care se mișcă cu viteze *mult mai mici* decât viteza luminii $v \ll c$, se regăsește expresia energiei cinetice din mecanica newtoniană:

$$E_C = (m - m_0)c^2 \stackrel{v \ll c}{\cong} \frac{1}{2} m_0 v^2.$$

2. Principiul al doilea al lui Newton rămâne valabil, forța fiind variația impulsului, de data aceasta considerându-se și variația masei

$$\vec{F} = \frac{d(\vec{mv})}{dt} \Rightarrow \vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} + \vec{v} \frac{dm}{dt}.$$

Aplicație: microscopul electronic și nanotehnologia.

Spre deosebire de microscopul optic, care lucrează cu fascicule de lumină – unde electromagnetice, sau fluxuri de fotoni –, având lungimea de undă de ordinul micrometrului, microscopul electronic lucrează cu *fascicule de electroni*. După cum se știe, difracția limitează inferior¹⁵ dimensiunea obiectelor care pot fi vizualizate cu microscopul optic la mărimi de ordinul lungimii de undă $D_{\text{obiect}} \sim \lambda$ ($\sim 1\mu\text{m}$ pentru domeniul vizibil), una dintre metodele de a putea vizualiza obiecte mai mici este aceea de a scădea lungimea de undă, utilizând, de exemplu raze X. O metodă mai eficientă este aceea de a folosi fascicule de electroni, sau de ioni, accelerați la zeci-sute de keV. Energia cinetică a unui electron, accelerat de un câmp electric, cu tensiunea (electrică) de 500kV, este, evident, $\varepsilon_C = 500\text{keV}$. Se remarcă faptul că, pentru tensiunea de accelerare considerată, energia de repaus reprezintă doar aproximativ 10% din energia cinetică:

$$\underbrace{m_0 c^2}_{\text{energiă de repaus}} = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{kg} \times 9 \cdot 10^{16} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} = 8,19 \cdot 10^{-14} \text{J} \ll \underbrace{\varepsilon_C}_{\text{energiă cinetică}} = 8 \cdot 10^{-13} \text{J}.$$

În cazul când energia cinetică este mult mai mare decât energia de repaus $mc^2 \gg m_0 c^2$, adică particula este accelerată la viteze apropiate de viteza luminii, rezultă $v \approx c$ (doar formal, pentru aproximații computaționale!), iar relațiile de legătură se pot utiliza sub forma aproximativă:

$$f \approx \frac{\varepsilon_C}{h}; \lambda \approx \frac{c}{f},$$

așadar:

$$\text{- frecvența } f = \frac{\varepsilon_C}{h} \text{ de unde } f = \frac{8 \cdot 10^{-13} \text{J}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{Js}} \text{ sau } f = 1,2 \cdot 10^{21} \text{Hz!}$$

$$\text{- lungimea de undă a electronului este } \lambda = \frac{c}{f} \text{ de unde } \lambda = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{m sau } 0,25 \text{pm! Acesta}$$

lungime de undă coboară limita de difracție la 0,25pm. În concluzie, cu microscopul electronic pot fi puse în evidență, teoretic, detalii de ordinul picometrilor!

Microscopul electronic, ca și alte microscopie, construite pe alte principii (ex. microscopul cu efect tunel), au permis evidențierea atomilor în cadrul rețelelor cristaline, și reprezintă baza *nanotehnologiilor* pentru ingineria materialelor. Metodele moderne de investigare urmăresc studiul particulelor în colectivități cât mai mici, tinzând să le separe până la nivel individual, acolo unde proprietățile acestora sunt nealterate de prezența vecinilor.

¹⁵ A se vedea fascicul *Unde*.

Aplicație: terapia cu fascicule de ioni.

Extirparea tumorilor maligne necesită *precizii nanometrice*, pentru a discerne celulele sănătoase de cele bolnave. Fasciculele de ioni accelerați, având lungimi de undă de ordinul celor menționate la exemplul precedent, sunt utilizate ca bisturie cu precizie sub-nanometrică, capabile să îndeplinească condițiile cerute. Astfel de fascicule de ioni sunt mai precise decât laserele, care lucrează cu fascicule de fotoni, având precizie doar de ordinul micrometrilor.

II. Sisteme moleculare

În continuare, vor fi considerate exclusiv obiecte formate din particulele materiale, cu masa de repaus nenulă, anume din *molecule*.

Molul

Cantitativ, materia este măsurată prin mărimea fizică mol ¹⁶.

Molul este cantitatea de substanță care conține un număr de molecule egal cu numărul moleculelor conținute în 12 grame din izotopul carbonului ^{12}C (moleculă monoatomică).

Acest număr este cunoscut ca *numărul lui Avogadro*, și are valoarea aproximativă¹⁷:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}.$$

Exemplu: mase molare.

Un **kilomol** de carbon (simbol chimic C), un **kilomol** de hidrogen (simbol chimic H_2), un kilomol de apă (simbol chimic H_2O) și un kilomol de fier (simbol chimic Fe) conțin *aceiași* număr de molecule, anume $N_A = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$. Masa fiecărui kilomol este însă diferită, fiind cunoscută sub denumirea de *masa molară* a fiecărei substanțe:

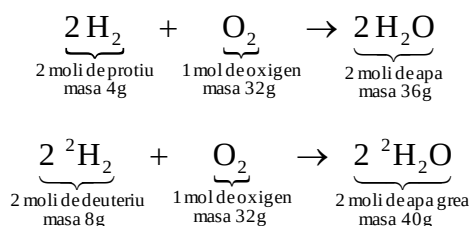
$$M_C = 12 \text{ kg/kmol}, M_{\text{H}_2} = 2 \text{ kg/kmol}, M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ kg/kmol}, M_{\text{Fe}} = 56 \text{ kg/kmol}.$$

Legea lui Avogadro

Un enunț echivalent al definiției molului este cunoscut sub denumirea de legea lui Avogadro:

*Un (kilo)mol din orice substanță conține același număr de molecule. Acest număr, notat N_A , este numit **numărul lui Avogadro**.*

Exprimarea cantității de substanță în formă molară este extrem de avantajoasă în cazul proceselor chimice, unde reacțiile se produc după reguli care depind de numărul de molecule (atomi), și nu de masa acestora. Spre exemplu, un izotop al hidrogenului, denumit *deuteriu* (simbol $^2\text{H}_2$), având masa dublă față de hidrogenul obișnuit (denumit și *protiu*), se oxidează în aceleași proporții molare, rezultând *apa grea*, folosită ca agent moderator în reacțiile nucleare de fisiune:



Se observă că în reacție se combină, de fiecare dată, doi moli de hidrogen cu un mol de oxigen, rezultând doi moli de apă, deși masa de hidrogen *nu este aceeași*, în cele două cazuri.

¹⁶ Molul face parte dintre cele șapte unități de măsură fundamentale ale SI.

¹⁷ Valoarea istorică este $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; există determinări mai recente.

Ipotezele reprezentării cinetico-moleculare

Proprietăți uzuale cum sunt temperatura, starea de agregare a corpurilor, presiunea gazelor, sau fenomene de transport ca *difuzia* și *convecția* (*driftul*) în fluide, transferul de căldură, sau curentul electric, necesită explicații care, la prima vedere, ar trebui să țină cont de fiecare componentă structurală a obiectului, iar acestea sunt de ordinul numărului lui Avogadro ($\sim 10^{26}$), adică extrem de multe. Totuși, raționamente relativ simple pot conduce la explicații satisfăcătoare, fără a studia mecanica fiecărei particule din ansamblu, și fac posibilă înțelegerea proprietăților macroscopice utilizând un număr mic de mărimi fizice.

Ipotezele reprezentării cinetico-moleculare

În starea gazoasă, forțele de interacție sunt slabe, și gazul umple tot volumul pe care îl are la dispoziție. Foarte multe fenomene reale pot fi approximate de modelul gazului, iar cel mai simplu model de gaz este gazul ideal. În limitele acestui model, raționamentele se bazează pe *ipotezele* teoriei cinetico-moleculare:

1. În limitele teoriei cinetico-moleculare, moleculele sunt particule discernabile, care se mișcă pe *traectorii* guvernate de *mecanica clasică*.
2. Studiul ansamblurilor care conțin multe molecule în interacție (de ordinul 10^{26} !), se face *statistic*, proprietățile macroscopice fiind analizate ca *valori medii* ale caracteristicilor mecanice (impuls, poziție, energie) ale moleculelor individuale.

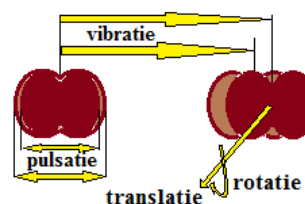
Interacția dintre molecule

Între molecule se exercită forțe de atracție și repulsie, forțe care depind de distanța dintre ele. Altfel spus, fiecare moleculă se găsește într-un *câmp molecular*, creat de celelalte molecule și, eventual, de alte câmpuri externe.

De exemplu, dilatarea corpurilor este însoțită de exercitarea unor forțe importante asupra altor obiecte învecinate. Acestea pot fi explicate ca fiind datorate repulsiei dintre particulele corpului. Existența stărilor de agregare solidă, lichidă și gazoasă este o consecință a interacției intermoleculare. În starea lichidă, moleculele se atrag suficient de puternic, astfel încât corpurile tind să-și păstreze volumul, iar în cazul solidelor, tind să-și păstreze și forma.

Moleculele sunt structuri complexe, formate din particule mai mici (nuclee, electroni), purtătoare de sarcină electrică. Forțele de interacție dintre molecule sunt de natură *electromagnetică*, datorate distribuției spațiale de sarcina electrică din interiorul acestora. Forțele nucleare și gravitaționale, deși pot deveni importante în anumite condiții, au o pondere de cele mai multe ori neglijabilă.

Mișcarea moleculelor este complicată, putând avea componente de vibrație și de translație a întregii molecule față de moleculele învecinate, iar în cazul în care molecula este multiatomică, și mișcări proprii de rotație și de pulsație.



Tipuri de mișcări moleculare

Corespunzător, energia unei molecule are componente cinetice și potențiale de forma:

$$\varepsilon = \underbrace{\varepsilon_{C, \text{translație}} + \varepsilon_{C, \text{rotatie}} + \varepsilon_{C, \text{pulsatie}} + \varepsilon_{C, \text{vibrație}}}_{\varepsilon_C} + \underbrace{\varepsilon_{P, \text{pulsatie}} + \varepsilon_{P, \text{vibrație}}}_{\varepsilon_P}$$

Toate aceste tipuri de energie contribuie la *energia internă* a ansamblului de molecule care formează entitatea macroscopică aflată în studiu.

În cazul lichidelor, și, mai ales, al solidelor, se consideră ca fiecare moleculă se afla în câmpul rezultat, de tip elastic, al tuturor celorlalte molecule – *câmpul molecular* – care este responsabil pentru mișcarea de vibrație a moleculei față de vecinii săi. rotațiile și translațiile sunt neglijabile, mișcarea dominantă fiind aceea de oscilație în jurul unei poziții de echilibru:

$$\varepsilon = \varepsilon_{C, \text{vibrație}} + \varepsilon_{P, \text{vibrație}}$$

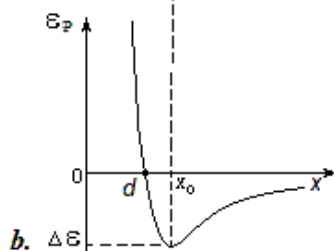
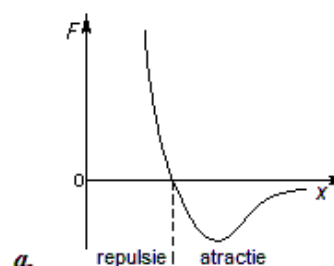
Analizele teoretice și concluziile experimentale arată că dependența forței de interacție de distanța dintre centrele moleculelor (atomilor) are forma arătată în fig. a. Forța este de atracție atunci când distanța dintre molecule nu devine foarte mică. Interacția dintre molecule este descrisă de energia potențială ε_P din termenul de vibrație, care este legată de forță prin relația cunoscută

$$F = -\frac{d\varepsilon_P}{dx}$$

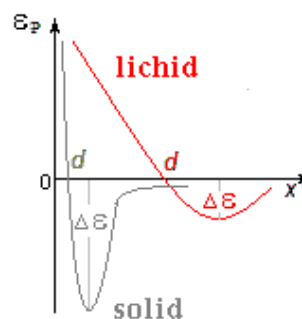
Dependența de distanță a energiei potențiale corespunzătoare forței reprezentate în fig. a. este ilustrată în fig. b. Prin convenție, forțele de atracție se consideră negative, iar cele de repulsie pozitive. Tot prin convenție, lipsa de interacție corespunde valorii asimptotice nule a energiei potențiale: $\varepsilon_P \rightarrow 0$ când $x \rightarrow \infty$.

Există o anumită distanță x_0 pentru care energia potențială este minimă, și unde, în consecință, forța este nulă. Distanța x_0 corespunde poziției de echilibru dintre două molecule învecinate. Distanța d , la care energia potențială se anulează, este considerată ca *diametru efectiv al moleculelor*. La suprafața unui solid sau lichid, forțele de atracție dintre moleculele acestuia sunt mult mai mari decât forțele de atracție cu moleculele gazului (aerul) cu care se învecinează, astfel că, pe o distanță de câteva diametre moleculare se formează *stratul superficial*, cu proprietăți elastice, care comprimă puternic particulele. În cazul solidelor, adâncimea gropii de potențial $\Delta\varepsilon$ este mult mai mare decât în cazul lichidelor, ceea ce explică diferența de comportament dintre ele.

În cazul gazelor, dimpotriva, câmpul elastic inter-molecular este neglijabil, fiind dominanți



Modelul diametrului efectiv

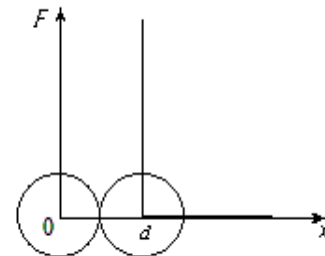


termenii de translație și de rotație:

$$\varepsilon = \varepsilon_{C, \text{translație}} + \varepsilon_{C, \text{rotație}}.$$

Mai mult, în cazul gazelor ideale monoatomice (heliu He, neon Ne), se poate neglija și energia cinetică de rotație, așadar singura energie care contează este cea cinetică de translație: $\varepsilon \cong \varepsilon_{C, \text{translație}}$.

În ipoteza că se poate admite aproximația conform căreia două molecule interacționează între ele ca două sfere rigide, înseamnă că interacția lor există numai în momentul în care vin în contact. În timpul contactului, forța de interacție are o variație foarte puternică cu distanța. Dependența forței de distanța x dintre centrele moleculelor arată ca în figură. **Forța este nulă pentru distanțe care depășesc diametrul efectiv d al moleculelor, și crește brusc când distanța devine egală sau mai mică decât d .** Această aproximație, deși grosieră, este utilă în modelarea multor situații reale, și constituie ipoteza de bază a *gazului ideal*.



Modelul sferelor rigide

Temperatura

Proprietatea cea mai cunoscută a obiectelor este aceea de a se mișca. În cazul obiectelor sub-microscopice, grupate în mulțimi uriașe, de ordinul numărului lui Avogadro, mișcarea nu poate fi tratată individual, ci doar statistic (conform ipotezelor reprezentării cinetico-moleculare). Temperatura este mărimea fizică ce caracterizează statistic mișcarea moleculelor.

Agitația termică

Multe fapte experimentale, printre care amestecarea a două gaze, sau a două lichide, care se introduc în același recipient, demonstrează că moleculele sunt în continuă mișcare, moleculele unuia tinzând să se amestece cu moleculele celuilalt. Această mișcare este dezordonată. Dacă ar exista o direcție privilegiată de mișcare a moleculelor, atunci corpul ar trebui să capete o mișcare de ansamblu în direcția respectivă, ceea ce nu se constată experimental.

Mișcarea dezordonată a moleculelor este numită *agitație termică*.

Caracteristic mișcării de agitație termică este faptul că energia cinetică totală a moleculelor unui obiect $(E_C)_{\text{tot}}$, ca suma a energiilor cinetice ale moleculelor individuale ε_C , după toate tipurile de mișcare ale acestora, este *nulă*,

$$(E_C)_{\text{tot}} = \sum_i \varepsilon_{C,i} \neq 0, \quad (*)$$

în timp ce impulsul total $(\vec{p})_{\text{tot}}$ este *nul*¹⁸ (obiectul, ca ansamblu de molecule, este în repaus față de un reper extern)

¹⁸ Dar deplasarea medie a moleculei, în spațiu, **nu** este nulă!

$$(\vec{p})_{\text{tot}} = \sum_i \vec{\pi}_i = 0, \quad (**)$$

unde $\varepsilon_{C,i}$ și $\vec{\pi}_i$ sunt *energia cinetică*, respectiv *impulsul* moleculei numărul i .

În timp, agitația termică tinde să uniformizeze caracteristicile macroscopice ale oricărui sistem de particule. Moleculele interacționează între ele, în sensul atenuării dezechilibrelor care apar în sistem. Spre exemplu, dacă un gaz este constrâns, de un perete despărțitor, să ocupe numai jumătate din volumul unui vas (cealaltă jumătate fiind vidată), după înlăturarea constrângerii, și după un anumit timp - *timp caracteristic de relaxare* - se va constata că moleculele se vor găsi în mod aproximativ egal în ambele jumătăți.

Temperatura

Temperatura este mărimea fizică de stare care caracterizează energia cinetică medie de agitație termică a moleculelor $\langle \varepsilon_C \rangle$:

$$\langle \varepsilon_C \rangle \sim \alpha \cdot k_B T, \quad [T]_{\text{SI}} = \text{K (Kelvin)}^{19}.$$

Valoarea *medie* a energiei cinetice a unei molecule $\langle \varepsilon_C \rangle$ se determină indirect, prin procedee statistice, ca *medie aritmetică* a energiilor cinetice ale tuturor moleculelor din ansamblul a cărui temperatură dorim s-o determinăm:

$$\langle \varepsilon_C \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{C,i} = \frac{(\varepsilon_C)_{\text{tot}}}{N}.$$

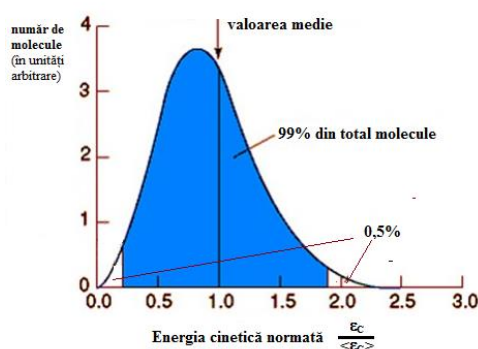
Constanta de proporționalitate k_B este *constantă lui Boltzmann*, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, iar α depinde de structura moleculei. Mai exact, relația anterioară este de forma $\langle \varepsilon_C \rangle = a \cdot \frac{1}{2} k_B T$, unde a este numărul de termeni care contribuie la energia cinetică. După cum s-a arătat, în energia cinetică mai pot intra și alte tipuri de mișcări: de rotație, de vibrație etc., fiecare *contribuind, în medie, în mod egal* la energia cinetică totală²⁰.

Exemplu

În spațiu, energia cinetică de translație (cazul unui gaz) are trei termeni (translațiile după cele trei direcții x, y, z), așadar $a=3$, așadar $\langle \varepsilon_{C, \text{translație}} \rangle = 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T$. Dacă ar exista și doi termeni datorăți rotației (cazul moleculelor diatomice), atunci energia cinetică totală ar fi

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_C \rangle &= \langle \varepsilon_{C, \text{translație}} \rangle + \langle \varepsilon_{C, \text{rotație}} \rangle \Rightarrow \\ \Rightarrow \langle \varepsilon_C \rangle &= 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T + 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T \Rightarrow \langle \varepsilon_C \rangle = \frac{5}{2} k_B T. \end{aligned}$$

Distribuția Maxwell. În realitate, moleculele nu au, toate, aceeași energie cinetică, valorile



¹⁹ Kelvinul este una dintre cele șapte unități de măsură funde

²⁰ Această afirmație este cunoscută sub denumirea de *teoremă*

sunt repartizate după o distribuție de tipul celei din figura alăturată. Se observă că 99% din numărul total de molecule au energia cuprinsă în intervalul $(0,2\langle\varepsilon_C\rangle, 1,8\langle\varepsilon_C\rangle)$.

Această distribuție, în foarte bună concordanță cu distribuția experimentală, a fost justificată teoretic în anul 1859 de J.C. Maxwell, care a aplicat teoria probabilităților la tratarea agitației termice a moleculelor. Din acest motiv, distribuția aceasta se numește *distribuție Maxwell*, iar curba care descrie distribuția – “clopotul lui Maxwell”²¹.

Observații

- Deși, teoretic, se poate vorbi de temperatura *unei singure* particule (molecule), totuși, în accepțiunea comună, care se va utiliza în acest capitol, temperatura caracterizează un *ansamblu de particule*.
- Temperatura poate fi exprimată direct în unități de energie. În fizica particulelor, există situații în care particulele accelerate au energii extrem de mari, energia cinetică datorată mișcării ordonate fiind mult mai mare decât energia cinetică medie de agitație termică (dezordonată). Spre exemplu, în cazul unui microscop electronic, cu electroni accelerați la doar 50kV, energia cinetică este $\varepsilon_{C,ordonata}=50\text{keV}$, mult mai mare decât energia cinetică de agitație termică; presupunând că electronii sunt emiși de un filament incins la temperatura de 1000°C (1273,15K), energia cinetică de agitație termică este de doar $\langle\varepsilon_C\rangle=0,165\text{eV}$, mult mai mică decât 50keV. Corespunzător, „temperatura” electronilor accelerați este de $3,86\cdot 10^8\text{K}$, adică 386 milioane de grade!
- Mărimea fizică *temperatură* a fost utilizată cu mult înainte de dezvoltarea teoriei microscopice a substanței. Trebuie făcută distincție între scalele empirice de temperatură utilizate de-a lungul istoriei - Rankine, Réaumur, Celsius etc. - dintre care unele sunt utilizate și în prezent, precum scala Celsius, sau scala Fahrenheit, și *scala termodinamică de temperatură* (scala Kelvin). Deosebirea esențială este aceea ca scala absolută are o referință, *zero Kelvin*, cu interpretare fizică riguroasă²², și independentă de substanța de lucru. *Zero Kelvin*, sau *zero absolut*, este inaccesibil experimental²³, fiind temperatura la care agitația termică, ipotetic, ar înceta, și volumele s-ar condensa indefinit, anulându-se, lucru incompatibil cu existența materiei, așa cum este înțeleasă în prezent.

Aplicație

În economie, prin analogie cu fizica, piețele pot fi caracterizate de temperatură. Piețele „fierbinți” au viteză mare de circulație a masei monetare, măsurată prin volum de bani utilizați în tranzacții, raportat la unitatea de timp (care poate fi zi, trimestru, sau an).

²¹ Există și alte distribuții cu aspect de clopot, cum sunt “clopotul lui Poisson”, sau, cea mai cunoscută, distribuția normală (Gaussiană) cu “clopotul lui Gauss”.

²² Acest lucru se va justifica la Cap. *Termodinamica*.

²³ Totuși, temperaturile absolute negative nu sunt interzise, dar atingerea lor nu se face trecând prin 0K.

Scări de temperatură

În viața curentă se folosește *scara Celsius*, în care temperatura se notează, uzual, cu litera θ . Pentru stabilirea unității de temperatură, gradul, se alege în mod arbitrar valorile temperaturilor a două fenomene reproductibile, și se împarte intervalul dintre aceste valori într-un număr convenabil de intervale egale, numite *grade* (de temperatură). Dacă cele două temperaturi alese sunt temperatura la care se topește gheața (0°C) și temperatura la care fierbe apa (100°C), ambele luate la presiunea atmosferică normală, și se împarte intervalul în 100 de părți egale, se obține scara centigradă, sau scara Celsius²⁴.

În Sistemul Internațional de unități de măsură (SI), unitatea de temperatură, Kelvin-ul, s-a stabilit pe baza intervalului dintre *zero absolut* și *punctul triplu al apei* (temperatura la care apa se găsește în echilibru cu gheața și cu vaporii de apă). Intervalul de un grad Kelvin este egal cu intervalul de un grad Celsius, iar relația dintre temperatura în scara Celsius și temperatura în scara absolută T este

$$\underbrace{\theta}_{\substack{\text{exprimată în} \\ \text{grade Celsius}}} = \underbrace{T}_{\substack{\text{exprimată în} \\ \text{Kelvin}}} - 273,15.$$

Temperatura atribuită punctului triplu al apei este exact 273,16 Kelvin ($0,01^{\circ}\text{C}$), deci:

Un Kelvin este egal cu 1/273,16 din intervalul de temperatură dintre zero absolut și punctul triplu al apei.

Pe parcursul acestui curs, temperatura va fi notată cu T , indiferent de scala utilizată, Kelvin sau Celsius. În relațiile de calcul se va subînțelege că temperatura trebuie exprimată în Kelvin.

Exemplu: energia cinetică medie de translație a moleculelor din aer.

Sa determinăm, aproximativ, *energia cinetică medie de translație* a moleculelor din aer, la temperatura de 20°C . Aerul este compus, în principal, din molecule de azot N_2 (masa molară $M_{\text{N}_2} = 28\text{kg/kmol}$), oxigen O_2 ($M_{\text{O}_2} = 32\text{kg/kmol}$) și vapori de apă H_2O ($M_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{kg/kmol}$). Deoarece amestecul are aceeași temperatură în orice punct, moleculele au *aceeași energie cinetică medie de translație, indiferent de tipurile de molecule care compun amestecul*:

$$\langle \varepsilon_{\text{C, translație}} \rangle_{\text{N}_2} = \langle \varepsilon_{\text{C, translație}} \rangle_{\text{O}_2} = \langle \varepsilon_{\text{C, translație}} \rangle_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3}{2} k_{\text{B}} T.$$

Calculând, se obține mărimea acestei energii, de circa $38\text{meV} = 38 \cdot 10^{-3} \text{eV}$.

Trebuie subliniat faptul că energia cinetică medie totală (de translație plus rotație, vibrațiile și pulsațiile neglijându-se în cazul gazelor) a moleculei de apă (molecula triatomică) este diferită de cele ale moleculei de azot, respectiv oxigen (care sunt diatomice):

$$\langle \varepsilon_{\text{C}} \rangle_{\text{N}_2} = \langle \varepsilon_{\text{C}} \rangle_{\text{O}_2} = \frac{5}{2} k_{\text{B}} T \neq \langle \varepsilon_{\text{C}} \rangle_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{7}{2} k_{\text{B}} T.$$

²⁴ După Anders Celsius, astronom suedez; pentru detalii, a se vedea <http://ro.wikipedia.org/wiki/Celsius>

Exemplu: viteze termice.

Vitezele termice constituie o aproximație destul de bună a vitezelor medii de translație în mișcarea de agitație termică (în medie, impulsul rămâne nul!). Viteza termică v_T a moleculei cu masa m_{molecula} se definește cu ajutorul energiei cinetice medii de translație, utilizând relația cunoscută din mecanică:

$$\langle \varepsilon_{C, \text{translație}} \rangle = \frac{1}{2} m_{\text{molecula}} v_T^2 \Rightarrow \langle \varepsilon_{C, \text{translație}} \rangle = \frac{1}{2} \frac{N_A m_{\text{molecula}}}{N_A} v_T^2 \Rightarrow \langle \varepsilon_{C, \text{translație}} \rangle = \frac{1}{2} \frac{M}{N_A} v_T^2.$$

Rezultă că vitezele termice, pentru fiecare specie de gaz din aer, sunt:

$$v_{T, N_2} = \sqrt{\frac{3k_B N_A T}{M_{N_2}}} \Rightarrow v_{T, N_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{N_2}}} \Rightarrow v_{T, N_2} \cong 511 \text{ m/s};$$

$$v_{T, O_2} = \sqrt{\frac{3k_B N_A T}{M_{O_2}}} \Rightarrow v_{T, O_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{O_2}}} \Rightarrow v_{T, O_2} \cong 478 \text{ m/s};$$

$$v_{T, H_2O} = \sqrt{\frac{3k_B N_A T}{M_{H_2O}}} \Rightarrow v_{T, H_2O} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{H_2O}}} \Rightarrow v_{T, H_2O} \cong 637 \text{ m/s}.$$

Deși viteza medie de translație $\langle v \rangle$ nu este egală, riguros, cu viteza termică, totuși constituie o aproximație destul de bună pentru aceasta. În realitate, viteza medie este cu circa 8,5% mai mică decât viteza termică, expresia ei corectă fiind $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{RT}{M}}$. Pentru azot $\langle v_{N_2} \rangle \cong 468 \text{ m/s}$, iar pentru oxigen $\langle v_{O_2} \rangle \cong 437 \text{ m/s}$; fiind componentele cu cele mai mari ponderi, ele sunt utile pentru a estima, spre exemplu, o limită superioară pentru viteza undelor sonore în aer. După cum se știe, în *condiții standard*, aceasta este de aproximativ 340m/s.

Observație

Prin *condițiile standard*, sau *condiții normale* de presiune și temperatură se înțeleg valorile $pres_0 = 101325 \text{ N/m}^2$ (1atmosferă) și $T_0 = 273,15 \text{ K}$.

Presiuni

Presiunea este raportul dintre componenta normală a forței care acționează asupra unei suprafețe, și aria suprafeței:

$$pres = \frac{F_{\perp}}{S}, \quad [pres]_{SI} = \text{N/m}^2, \quad 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa (Pascal)}.$$

Deoarece forța este asociată cu variația impulsului, iar impulsul este legat de energia cinetică, este logic să existe o relație, deocamdată neprecizată, de forma

$$pres \sim \langle \varepsilon_C \rangle \sim T.$$

Presiunea statică a gazelor ideale

Studiul gazelor este util deoarece multe fenomene reale pot fi modelate ca gaze: substanțele de lucru la temperaturi înalte, radiația termică (gaz fonic), conducția electrică și termică în metale (gaz electronic), plasmă (la tuburile fluorescente utilizate pentru iluminat), pentru a nu mai vorbi de extensia la fenomenele financiare (operatori economici în mișcare de tip agitație termică, statistici de tranzacții financiare etc.).

Gazul ideal este cea mai simplă aproximație a gazelor reale, unde moleculele sunt presupuse sfere rigide, aflate în mișcare de agitație termică.

În gaze, presiunea este efectul mișcării de agitație termică de translație a moleculelor care se ciocnesc de pereții incintei în care se află gazul. *Se poate demonstra că presiunea exercitată de gaz reprezintă 2/3 din energia cinetică medie de translație a moleculelor din unitatea de volum a gazului:*

$$pres = \frac{2}{3} n \cdot \langle \varepsilon_{C, translație} \rangle. \quad (1)$$

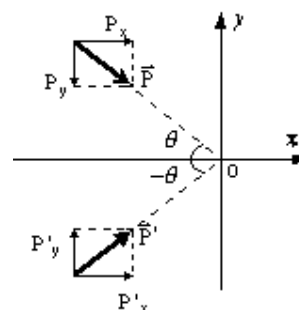
unde n este numărul de molecule din unitatea de volum $n=N/V$, iar $\langle \varepsilon_{C, translație} \rangle$ este energia cinetică medie de translație a unei molecule.

Observație

Presiunea datorată energiei cinetice medii (de agitație termică) de translație este o presiune statică.

Justificarea formulei presiunii statice (1). Conform ipotezei caracterului complet dezordonat al mișcării de agitație termică a moleculelor (izotropia mișcării moleculare), se poate considera că impulsul moleculelor care ciocnesc peretele sub un unghi θ față de normală, într-un timp dat, este egal cu cel al moleculelor care îl ciocnesc, în același timp, sub un unghi $-\theta$, oricare ar fi secțiunea perpendiculară pe perete.

Această constatare justifică continuarea raționamentului considerând “molecula medie”. În figura alăturată este schițată situația într-o secțiune x - y pentru peretele aflat în planul (y,z) . Componentele impulsurilor p_x și p'_x sunt egale și orientate în același sens al axei x , în timp ce componentele pe axa y sunt orientate în sensuri opuse. Prin urmare, componentele impulsului pe toate direcțiile transversale față de normala la suprafață (axa x) se compensează, deci putem face analiza teoretică luând în considerare numai componenta normală a impulsurilor moleculelor. Într-un interval de timp Δt vor ciocni peretele, aflat în planul (y,z) , moleculele care se găsesc la o distanță cel mult egală cu $v_x \Delta t$. Ele se găsesc toate într-un volum $S v_x \Delta t$, unde S este aria porțiunii de perete considerată. Dacă n este numărul mediu de molecule cu viteza de translație v_x în unitatea de volum a gazului (indiferent de direcția de mișcare), atunci numărul de molecule care ciocnesc peretele în timpul Δt va fi $(1/2)n S v_x \Delta t$ deoarece, datorită izotropiei, în medie



jumătate dintre ele se mișcă în sensul axei x , iar jumătate în sens opus. Fiecare moleculă posedă impulsul mv_x (m fiind masa moleculei), deci impulsul acestor molecule este $(1/2)mnSv_x^2\Delta t$. Întrucât tot atâtea molecule se deplasează cu viteza v_x dinspre perete, se poate considera că moleculele suferă o reflexie prin ciocnirea cu peretele. Impulsul Δp transmis peretelui, în timpul Δt , va fi

$$\Delta p = \frac{1}{2}mnSv_x^2\Delta t - \left(-\frac{1}{2}mnSv_x^2\Delta t\right) = mnSv_x^2\Delta t.$$

Scriind această variație de impuls conform legii lui Newton $\Delta p = F\Delta t$, extrăgând forța F și divizând cu S , obținem presiunea $pres$

$$pres = \frac{F}{S} = nmv_x^2.$$

Relatia de mai sus reprezintă presiunea exercitată de moleculele dintr-un anumit grup de viteze de translație, densitatea lor fiind n . Vom pune aceasta în evidență atribuind indici, adică $pres_i = m \cdot \Delta n_i \cdot v_{xi}^2$ reprezintă presiunea exercitată de moleculele din grupul „ i ”, a căror densitate este Δn_i . Presiunea exercitată de gaz va fi suma tuturor acestor contribuții

$$pres = \sum_i pres_i = m(\Delta n_1 v_{x1}^2 + \Delta n_2 v_{x2}^2 + \dots) = nm \langle v_x^2 \rangle$$

Cantitatea din paranteză, divizată cu numărul total de molecule din unitatea de volum $n = \sum_i \Delta n_i$, reprezintă valoarea pătratică medie a componentei x a vitezei, $\langle v_x^2 \rangle$. Cantitatea

$\Delta n_i/n$ este raportul dintre densitatea Δn_i a moleculelor care au viteza într-o vecinătate dată a valorii v_i și densitatea totală n de molecule. Valoarea foarte mare a lui n justifică considerarea acestui raport drept *probabilitatea* ca o particulă din unitatea de volum să aibă viteza în vecinătatea valorii considerate, adică putem nota $\mathcal{P}_i = \Delta n_i/n$. Expresia componentei pe direcția x a vitezei pătratice medii se va putea scrie

$$\langle v_x^2 \rangle = \sum_i \frac{\Delta n_i}{n} v_{xi}^2 = \sum_i \mathcal{P}_i v_{xi}^2$$

De fapt, viteza moleculelor este o mărime care variază continuu, așadar numai particulele cu viteza într-un interval elementar (v , $v+dv$) sunt considerate că au aceeași viteză v . Numărul acestora, fiind foarte mic, îl notăm dn , adică Δn_i devine dn , $\mathcal{P}_i$ se transformă în $d\mathcal{P} = dn/n$ și suma se transformă în integrală, adică relația anterioară devine

$$\langle v_x^2 \rangle = \int v_x^2 d\mathcal{P} = \frac{1}{n} \int v_x^2 dn.$$

Conform regulilor calcului vectorial, modulul vitezei de translație este legat de componente prin relația $v^2 = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, deci

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

unde, în ultima egalitate, conform ipotezei izotropiei mișcării moleculare, se poate considera că valorile medii pătratice ale proiecțiilor pe cele trei axe sunt egale $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$. Formula devine:

$$pres = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle$$

Împărțind și înmulțind cu 2, se obține expresia energiei cinetice medii de translație a moleculelor

$$pres = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \cdot \langle \varepsilon_{C, translație} \rangle,$$

deoarece $\langle \varepsilon_{C, translație} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$.

Ultima relație arată că presiunea exercitată de gaz reprezintă 2/3 din energia cinetică medie a moleculelor din unitatea de volum a gazului n .

Ecuatia termică de stare a gazului ideal

Conform teoremei echipartiției energiei cinetice (a se vedea și exemplul de la cap. *Temperatura*)

$$\langle \varepsilon_{C, translație} \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (2)$$

Din (1) și (2), rezultă:

$$pres = n \cdot k_B \cdot T. \quad (3)$$

Densitatea de molecule este $n=N/V$, unde N este numărul total de molecule din volumul V de gaz deci, relația ultimă se rescrie, succesiv:

$$pres \cdot V = k_B N T, \text{ sau } pres \cdot V = \nu k_B N_A T,$$

de unde

$$pres \cdot V = \nu R T, \quad (4)$$

unde ν este numărul de moli de gaz, N_A este numărul de molecule dintr-un mol (numărul lui Avogadro). *Ecuatia (4) poartă numele de ecuația termică de stare a gazului ideal.*

Constanta $R=k_B N_A$ este *constantă gazelor ideale*:

$$R = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \times 6,023 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}, \text{ adică } R \approx 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8310 \text{ J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Punand în evidența densitatea masică a gazului, notată ρ , o formă echivalentă a ecuației termice de stare este:

$$pres \cdot M = \rho R T.$$

Termometrul cu gaz. Termometria contemporană se bazează pe scara de temperatură a gazului ideal, numita scara absolută. Termometrul cu gaz utilizează ca substanță termometrică gazul ideal, iar ca mărime termometrică presiunea gazului sub volum constant. În condiții de volum constant, dependența presiunii gazului ideal de temperatură este una liniară (proportionalitate directă):

$$pres(T) = \underbrace{\frac{\nu R}{V}}_{\text{constanta}} \cdot T$$

Această presupunere conduce la faptul că raportul dintre presiunea gazului la temperatura de fierbere a apei $pres_f$ și presiunea gazului la temperatura de topire a gheții $pres_0$ este egal cu raportul temperaturilor corespunzătoare

$$\frac{pres_f}{pres_0} = \frac{T_f}{T_0}.$$

Cele două presiuni se măsoară cu precizie, aducând mai întâi recipientul cu gaz al termometrului la echilibru termic cu gheața care se topește, și apoi cu apa care fierbe, la presiune atmosferică normală. Rezultatul experimental este $pres_f/pres_0=1,3361$.

Raportul temperaturilor este același, $T_f/T_0=1,3361$. Alegând intervalul dintre T_0 și T_f ca fiind format din 100 de diviziuni, $T_f-T_0=100$, din aceste două relații obținem $T_0=273,15$ grade și $T_f=373,15$ grade. Pentru a măsura temperatura unui corp cu termometrul cu gaz, se pune corpul în contact termic cu termometrul și se determină presiunea gazului, după atingerea echilibrului termic. Dacă valoarea acesteia este $pres$, atunci temperatura corpului va fi dată de ecuația:

$$T = \frac{T_0}{p_0} \cdot pres.$$

În scara absolută, temperatura este pozitivă $T>0$; temperatura T ar fi nulă atunci când presiunea gazului ideal s-ar anula. În practică, termometrul cu gaz nu este utilizat decât pentru etalonarea celorlalte termometre.

Aplicații

1. Volumul molar.

Introducând volumul molar $V_M=V/\nu$, legea gazelor ideale (4) se transcrie $pres \cdot V_M=RT$. Aceasta ecuație, fiind valabilă pentru orice condiții, o putem scrie pentru *condițiile standard*, adică $pres_0=101325\text{N/m}^2$ (1atm) și $T_0=273,15\text{K}$, astfel încât rezultă

$$V_M = \frac{R \cdot T_0}{pres_0} \cong 22,414\text{m}^3/\text{kmol} = 22,414\text{l/mol}.$$

2. Densitatea volumică de molecule în condiții normale.

În *condiții normale* de temperatură ($T_0=273,15\text{K}$) și presiune ($pres_0=10^5\text{N/m}^2$), numărul de molecule dintr-un metru cub de aer (adică densitatea volumică de molecule) este

$$n = \frac{pres_0}{k_B T_0} \cong 2,65 \cdot 10^{25} \text{m}^{-3}, \text{ și nu depinde de tipul speciilor constitutive (azot, oxigen, vapori de}$$

apă, dioxid de carbon etc.), în sensul celor enunțate de legea lui Avogadro. Din acest motiv, **are sens sa vorbim de masa molară a unui amestec**; în cazul aerului, masa molară este $M_{\text{aer}} \cong 29\text{kg/kmol}$, deși nu există „moleculă” de aer.

3. Densitatea masică a aerului, în condiții standard, este

$$\rho = \frac{M \cdot pres_0}{R \cdot T_0} \cong 1,31 \text{ kg/m}^3.$$

3. Vidul tehnic.

În *condiții standard* (presiune atmosferică normală și zero grade Celsius), densitatea de molecule este imensă, anume:

$$n = \frac{10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \times 273,15 \text{ K}} = 2,65 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}.$$

Un vid înaintat, în tehnică, este de circa 10^{-7} torr. Pentru această presiune, densitatea de molecule este, încă, extrem de mare:

$$n = \frac{10^{-7} \text{ torr} \cdot \frac{10^5 \text{ N/m}^2}{760 \text{ torr}}}{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \times 273,15 \text{ K}} = 3,49 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3},$$

adică, fiecare centimetru cub conține, încă, circa 10^{11} molecule!

Presiuni parțiale - legea lui Dalton

Prin *presiune parțială* a unei anumite specii de gaz, aflată într-un amestec, se înțelege presiunea exercitată de moleculele acelui gaz, dacă el ar ocupa, *singur*, întreg volumul incintei.

Fie un amestec de gaze diferite în stare de echilibru termic într-un recipient de volum V , care nu reacționează chimic între ele. Pentru acest amestec, presiunea exercitată asupra pereților va fi dată de ec. (3). Formula cinetico-moleculară a presiunii *nu depinde* de natura gazului (ideal), deci în formula (3) apare numărul total de molecule din unitatea de volum, indiferent de speciile moleculare din amestec

$$n = \sum n_i,$$

unde n_i reprezintă numărul de molecule din unitatea de volum din specia i . Relația (3) se mai scrie:

$$pres = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) k_B T \quad \text{sau} \quad pres = \frac{N_1}{V} k_B T + \frac{N_2}{V} k_B T + \frac{N_3}{V} k_B T + \dots$$

Introducând notația $pres_1 = \frac{N_1}{V} k_B T$, $pres_2 = \frac{N_2}{V} k_B T, \dots$,

presiunea totală a gazului devine

$$pres = pres_1 + pres_2 + \dots$$

Formula de mai sus arată că fiecare specie de molecule exercită o presiune parțială, care nu depinde de prezența celorlalte specii. Acest rezultat reprezintă "*legea*" lui Dalton și se

formulează astfel:

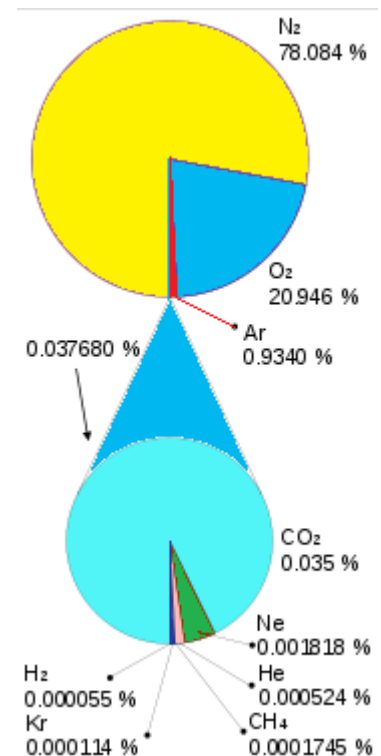
Presiunea totală, exercitată de un amestec de gaze, este suma presiunilor parțiale exercitate independent de fiecare specie moleculară.

Aplicație: compoziția atmosferei terestre.

La suprafața Pamântului, presiunea atmosferică a aerului este de $101325 \text{ N/m}^2 = 101325 \text{ Pa}$. Cele mai importante contribuții sunt cele ale azotului, oxigenului și vaporilor de apă. Tipic, ponderile volumice ale vaporilor de apă au contribuții între 1% și 4% în detrimentul celorlalte gaze constitutive, care contează, cu ponderile complementare, până la 100%. Ponderile volumice indică, practic, contribuția fiecărei specii de molecule la presiunea totală. Prin urmare, presiunea vaporilor de apă contribuie între 1% și 4% la presiunea totală, adică, aproximativ, între 1kPa și 4kPa din cei 101kPa, cât este presiunea totală.

O atmosferă *umedă*, bogată în vaporii de apă, exercită, local, o presiune *mai mică* decât o atmosferă uscată, deoarece masa molară a vaporilor de apă este *mai mică* decât a oxigenului și azotului.

Exceptând vaporii de apă, cele mai semnificative contribuții în aerul „uscat” sunt ale azotului, oxigenului și argonului (celelalte au fost neglijate, fiind, însumate, sub 0,1% - vezi figura alăturată), deși efectul de seră al unora este covârșitor (dioxid de carbon CO_2 , metan CH_4).



Compoziția aerului atmosferic (exclusiv vaporii de apă)

Afirmația că ponderile volumice indică, practic, contribuția fiecărei specii de molecule la presiunea totală, se poate justifica prin raționamentul următor.

Fie amestecul de trei specii moleculare la echilibru termic T . Acestea pot fi azotul (N_2), oxigenul (O_2), și vaporii de apă (H_2O) (v. figura). Ele ocupă volumul V și exercită presiunea totală $pres$, compusă din trei presiuni parțiale

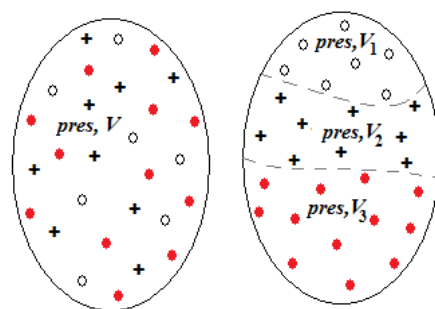
$$pres = pres_1 + pres_2 + pres_3,$$

$$pres_1 = \frac{N_1}{V} k_B T, \quad pres_2 = \frac{N_2}{V} k_B T, \quad pres_3 = \frac{N_3}{V} k_B T$$

Sepăram, mintal, cele trei specii, în trei volume V_1 , V_2 , V_3 , astfel încât $\frac{pres}{k_B T} = \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N_3}{V_3}$, cu

$V_1 + V_2 + V_3 = V$, separarea fiind compatibilă cu ecuația termică de stare pentru amestec

$$\frac{pres}{k_B T} = \frac{N_1}{V} + \frac{N_2}{V} + \frac{N_3}{V}$$



$\frac{pres_1}{pres} = \frac{V_1}{V}$, $pres_2 = \frac{N_2}{V}$, $pres_3 = \frac{N_3}{V}$, adică ponderea volumică este egală cu ponderea contribuției la presiunea totală. Pentru $V_{H_2O}/V=1\%$, se obține, corespunzător, presiunea parțială a vaporilor de apă de 1% din presiunea atmosferică totală, adică circa 10100Pa. De obicei, presiunile parțiale nu pot fi măsurate direct, în timp ce compozițiile volumice, da.

Presiuni de poziție în câmp gravitațional

Deoarece majoritatea fenomenelor și situațiilor reale se petrec la suprafața Pământului, sau în apropierea acesteia, câmpul gravitațional este întotdeauna prezent. Acesta exercită forțe gravitaționale asupra tuturor obiectelor, inclusiv asupra moleculelor. Rezultă o forță de apăsare orientată spre centrul Pământului, care, raportată la aria asupra căreia acționează, definește ceea ce se numește *presiunea de poziție*. Aceasta presiune se manifestă în cazul tuturor obiectelor, indiferent de starea lor de agregare: gazoasă, lichidă, solidă²⁵.

Pentru un gaz, aflat într-o incintă, mișcarea dezordonată a moleculelor conduce la o repartitie uniformă a particulelor în volumul vasului, astfel că în fiecare unitate de volum se află în medie același număr de molecule. În starea de echilibru, presiunea și temperatura sunt egale în tot volumul. Acest lucru ar rămâne adevărat cât timp moleculele nu ar fi supuse acțiunii unor forțe exterioare, cum sunt cele din câmpul gravitațional.

În general, în cazul fluidelor (gaze și lichide), presiunea are trei componente:

- presiune *statică*, datorată mișcării *dezordonate* de agitație termică;
- presiune *dinamică*, datorată unei eventuale mișcări *ordonate* a ansamblului de molecule (suprapusă peste mișcarea de agitație termică - spre exemplu, este cazul vântului atmosferic, care suflă în pânzele unei corăbii);
- presiune de poziție, datorată *existenței unui câmp exterior* în care este plasat ansamblul de molecule supus studiului.

Presiunea de poziție a lichidelor

Lichidele plasate în câmp gravitațional suportă greutatea coloanei de deasupra locului unde se face măsurătoarea. Pentru un lichid de densitate masică ρ , presupusă constantă, presiunea exercitată de o coloană de înălțime h este

$$pres(h) = \rho gh .$$

Aplicație

Presiunea apei exercitată asupra unui submarin, aflat în imersie, la adâncimea de 1km, este:

$$pres = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \times 1000\text{m} \Rightarrow pres = 9,81 \cdot 10^6 \text{N/m}^3 .$$

²⁵ A se vedea și <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/press.html#pre>

Aceasta presiune este de aproape 100 de ori mai mare decât presiunea atmosferică normală.

Observație

În realitate, gravitația conduce și la modificarea densității. Pe distanțe mari, o astfel de variație nu mai poate fi neglijată: $pres(h) = \rho(h) \cdot g \cdot h$.

Măsurarea presiunii atmosferice cu ajutorul barometrului

Presiunea atmosferică se măsoară cu *barometrul*. În cazul barometrului cu mercur (Hg), măsurarea se bazează pe egalitatea presiunilor la nivelul suprafeței libere a mercurului din rezervorul barometrului: la interfața de deasupra (de sus în jos) se exercita presiunea atmosferică, iar de jos în sus se exercită presiunea coloanei de mercur:

$$pres = \rho_{Hg} gh.$$

Exemplu: presiunea atmosferică normală.

Măsurarea presiunii atmosferice, la nivelul mării, a indicat $h=760\text{mm}$.

Rezultă o presiune atmosferică:

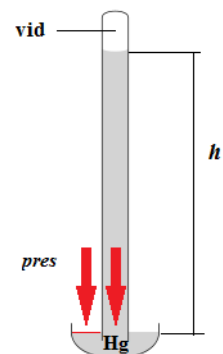
$$pres_0 = \underbrace{13590,5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}_{\text{densitatea mercurului}} \cdot \underbrace{9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}_{\text{accelerația gravitațională}} \cdot 0,760\text{m} = 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \approx 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{ Pa.}$$

O atmosferă (atm) este echivalentă cu 101325 Pascali (Pa); de obicei se consideră valoarea aproximativă $pres_0 \approx 10^5 \text{Pa}$.

Alte unități de măsură, folosite în meteorologie, sunt *milimetrul coloană de mercur* (mm col Hg) și *tor-ul* (torr), iar în tehnică, *bar-ul*:

$$pres_0 = 1\text{atm} = 760\text{mm col Hg} = 760\text{torr} = 1\text{bar} = 101325\text{Pa} \approx 10^5 \text{N/m}^2.$$

Presiunea atmosferică poate să varieze în jurul acestei valori: dacă este mai bogată în vapori de apă (aer mai umed), atunci presiunea este mai mică, deoarece masa molară a vaporilor de apă este mai mică decât a azotului și a oxigenului; invers, dacă este mai săracă în vapori de apă (aer mai uscat), atunci presiunea atmosferică este mai mare.



Barometrul cu mercur

Presiunea de poziție a solidelor

Relația $pres(h) = \rho gh$ rămâne valabilă și în cazul solidelor.

Teme

1. Baza zidurilor clădirilor trebuie să reziste la presiunea exercitată de greutatea zidurilor de deasupra. Estimați presiunea la baza unui zgârie-nori cu înălțimea de 100m.
2. Estimați presiunea pe care trebuie să o suporte instalațiile petroliere submarine, dacă punga de petrol se află la 6000m sub platoul oceanic, care, în locul respectiv, este la 3000m adâncime (sub nivelul suprafeței apei oceanului). Densitatea medie a rocilor este de aproximativ 5000kg/m^3 .

Formula barometrică în atmosfera terestră

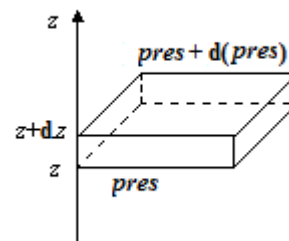
Dacă agitația termică a moleculelor din aerul atmosferic ar fi inexistentă, atunci, sub acțiunea greutății proprii, moleculele ar cădea, toate, pe Pământ, acumulându-se într-o pătură subțire. Invers, în cazul absenței greutății, dar al existenței agitației termice, moleculele s-ar dispersa în spațiul infinit și atmosfera ar dispărea. Astfel, atmosfera este consecința existenței simultane a agitației termice și a atracției exercitate de Pământ. Aceasta duce la stabilirea unei anumite repartiții a moleculelor cu altitudinea, deci la o variație a presiunii cu înălțimea z , relație cunoscută sub denumirea de *formula barometrică*:

$$pres(z) = pres(0) \cdot e^{-\frac{Mgz}{RT}}, \quad (5)$$

unde M este masa molară a aerului, g accelerația gravitațională, iar $pres(0)$ este presiunea la suprafața Pământului $pres(0) = pres_0 \approx 10^5 \text{ Pa}$.

Observație

În realitate, temperatura variază cu altitudinea, așadar această relație va da un estimat corect numai pentru diferențe de altitudine relativ mici, pentru care temperatura nu se modifică semnificativ. O altă aproximație admisă este legată de neglijarea dependenței de altitudine a accelerației gravitaționale.



Justificarea formulei barometrice. Considerăm o coloană atmosferică cu secțiunea S , care se întinde între cotele z și $z+dz$ deasupra nivelului mării (vezi figura alăturată). Dacă presiunea exercitată la nivelul z este $pres$, atunci presiunea exercitată la nivelul $z+dz$ va fi $pres+d(pres)$. Diferența de presiune apare datorită greutății particulelor din elementul de volum $dV=S \cdot dz$, adică

$$d(pres) = -\frac{dG}{S} = -\frac{nmgs}{S} dz = -nmg dz,$$

unde n este densitatea de molecule la înălțimea z , iar m masa unei molecule. Dacă la $z+dz$ densitatea de molecule este $n+dn$, atunci conform relației

$$pres = nk_B T$$

avem, la $T=const$, $d(pres) = k_B T dn$. Relația se rescrie

$$\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_B T} dz$$

care, integrată (sumată) între n_0 și n , respectiv între zero și z , devine

$$\ln n - \ln n_0 = -\frac{mg}{k_B T} z,$$

sau, sub forma exponențială

$$n = n_0 \cdot \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right]$$

Cu alte cuvinte, în câmp gravitațional uniform, densitatea de molecule descrește exponențial cu înălțimea, cu condiția ca temperatura să nu depindă de altitudine (a fost considerată constantă în operația de integrare).

Ținând seama de ecuația $pres = nk_B T$, aceeași tip de ecuație va descrie și variația presiunii cu altitudinea, rezultat cunoscut sub numele de *formula barometrică*:

$$pres(z) = pres(0) \cdot \exp\left\{-\frac{mgz}{k_B T}\right\}.$$

Multiplicând numitorul și numărătorul fracției cu N_A , relația este echivalentă cu

$$pres(z) = pres(0) \cdot \exp\left\{-\frac{Mgz}{RT}\right\}.$$

Aplicație

În aproximațiile de mai sus, să determinăm valoarea presiunii atmosferice, pe vârful Omu, la altitudinea de 2507m. Se consideră $pres(0)=10^5 \text{ N/m}^2$, $T=273\text{K}$, $g=9,8\text{m/s}^2$, $M_{\text{aer}}=29\text{kg/kmol}$, $R=8310\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Rezultatul este

$$pres(2507) = 10^5 \cdot \exp\left\{-\frac{29 \cdot 9,8 \cdot 2507}{8310 \cdot 273}\right\} \cong 0,73 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2.$$

Aproximația este grosieră, deoarece, în realitate, presiunea este mai mare, de circa $0,90 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

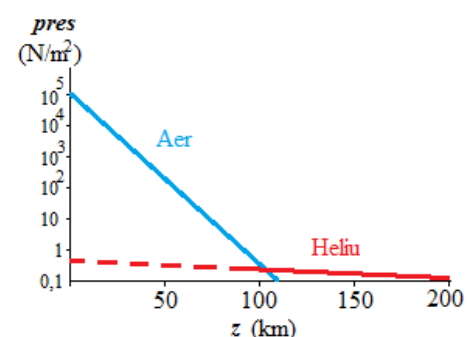
În ecuația (5) se presupune că atmosfera Pământului ar trebui să se întindă până la infinit. Cum numărul de particule din atmosferă este finit, ar trebui ca atmosfera să se împrăștie în tot spațiul. Această lucră este adevărat, dar ritmul de pierdere al moleculelor de gaze din aer este foarte redus. Alte corpuri cerești mai mici, cum ar fi Luna, dacă au avut atmosferă, atunci au pierdut-o în cursul milioanele de ani.

Aplicație

O explicație a ritmului lent în care se pierd gazele importante ale atmosferei (oxigen, azot, vaporii de apă) este prezentată în continuare.

Chiar dacă agitația termică are ca efect amestecarea gazelor, totuși, cele mai ușoare tind să ocupe straturile exterioare ale atmosferei (exosfera).

Dintre acestea, un loc aparte îl ocupă heliul (pondere volumică $5 \cdot 10^{-6}$), care are origine vulcanică, fiind produs de reacțiile nucleare din interiorul Pământului. În figura alăturată sunt ilustrate, comparativ, dependențele cu



înălțimea ale heliului și ale amestecului celor trei gaze principale care compun aerul, presupunând că relația (5) rămâne valabilă și la distanțe de ordinul sutei de kilometri de suprafața Pământului. Scala presiunilor este logaritmică. La altitudini mari, atmosfera este compusă, practic, din *heliu* rarefiat, care se pierde, protejând, astfel, gazele aflate la interiorul atmosferei.

Determinarea experimentală a constantei lui Boltzmann și a numărului lui Avogadro. Fie o suspensie de mici particule într-un fluid, de tipul unor emulsii formate din două lichide nemiscibile, dintre care unul formează mici globule în suspensie în celălalt. Conform celor discutate în legătură cu mișcarea browniană, asemenea particule sunt în echilibru cu moleculele fluidului și au energii cinetice medii egale cu cele ale moleculelor. Este rezonabil să presupunem că aceste particule se vor distribui în câmp gravitațional la fel ca moleculele gazului.

Densitatea particulelor în suspensie scade exponențial cu înălțimea, deci este aplicabilă ec. (5). Dacă masa particulei în suspensie este m , densitatea sa fiind ρ , iar ρ_0 este densitatea fluidului în care particulele sunt în suspensie, atunci, datorită forței arhimedice, greutatea aparentă a particulei este $mg(1-\rho_0/\rho)$. Formula (5), care în situația de față descrie variația densității de particule browniene cu altitudinea, devine

$$n = n_0 \cdot \exp \left[- \frac{mg \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) z}{k_B T} \right].$$

Determinând experimental numărul de particule n_1 și n_2 extrase dintr-un volum mic, în jurul valorilor z_1 , respectiv z_2 ale înălțimii (de exemplu prin numărarea la microscop a particulelor din câte o picătură de lichid extrase de la fiecare înălțime) și utilizând relația precedentă, se obține

$$k_B = \frac{mg \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) (z - z_0)}{T (\ln n_1 - \ln n_2)},$$

de unde se calculează numărul lui Avogadro, $N_A = R/k_B$, sau constanta lui Boltzmann $k_B = R/N_A$.

Tensiunea superficială a lichidelor. După cum s-a arătat la capitolul privitor la forțele de interacție moleculară, acestea sunt mari în cazul lichidelor, și, mai ales, al solidelor. Toate moleculele din stratul superficial al lichidelor sunt supuse unei forte rezultante orientate către interiorul volumului său, stratul superficial determinând o apăsare asupra restului lichidului. Forța de apăsare exercitată de stratul superficial pe unitatea de suprafață este de ordinul a 170000atm, valoare foarte mare în comparație cu presiunile externe aplicate lichidelor, aceasta fiind explicația incompresibilității acestora.

Stratul superficial se comportă ca o membrană elastică, tensionată, caracterizată de un *coeficient de tensiune superficială*. Acesta este egal, prin definiție cu forța (de tensiune superficială) care se exercită asupra unității de lungime unde membrana este întreruptă:

$$\sigma = \frac{F}{l}, \quad [\sigma]_{\text{SI}} = \text{N/m}.$$

Câteva valori ale coeficientului de tensiune superficială, pentru lichide uzuale, în prezența aerului, sunt date în tabel.

Valori ale coeficientului de tensiune superficială pentru câteva lichide uzuale:

Lichid	Tensiunea superficială (Nm^{-1})
Apa la 20°C	$7,3 \times 10^{-2}$
Apa la 37°C	$7,0 \times 10^{-2}$
Glicerina la 20°C	$6,3 \times 10^{-2}$
Etanol la 20°C	$2,2 \times 10^{-2}$
Plasma sanguină la 37°C	$7,3 \times 10^{-2}$
Mercur la 20°C	0,436

Coeficientul de tensiune superficială variază în funcție de natura lichidului (datorită valorilor diferite ale forțelor intermoleculare), dar și cu temperatura. La temperaturi mai ridicate, agitația termică crește, cresc amplitudinile vibrațiilor în jurul pozițiilor de echilibru, astfel că, în medie, forțele de legătură dintre molecule scad, aceasta ducând la scăderea valorii coeficientului de tensiune superficială. Când lichidul *fierbe*, tensiunea superficială *se anulează*.

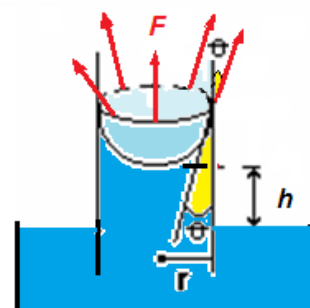
Fenomene capilare. În tuburile subțiri se manifestă, în cazul anumitor lichide, fenomenul de *capilaritate*, care constă în apariția unor denivelări ale suprafeței lichidului, numite *meniscuri*, în aparentă contradicție cu legile staticii fluidelor. Aceste fenomene se explică prin forțele de tensiune superficială, de-a lungul conturului unde pătura superficială aderă la tubul de rază r .

Egalarea componentei ascensionale a forțelor superficiale cu greutatea coloanei de lichid

$$\underbrace{2\pi r \sigma}_{\substack{\text{forțe de tensiune} \\ \text{superficială}}} \cdot \cos \theta = g \cdot \underbrace{\rho_{\text{lichid}} \cdot h \cdot \pi r^2}_{\substack{\text{volum lichid} \\ \text{masa de lichid în exces}}} \cdot \underbrace{1}_{\substack{\text{greutate lichid în exces}}}$$

conduce la a exprima ascensiunea h în funcție de raza capilarului:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{\rho_{\text{lichid}} g r}.$$



Relația de mai sus este cunoscută sub numele de *formula lui Jurin*. Fenomenul este cu atât mai vizibil, cu cât raza este mai mică.

Exemplu: desprinderea picăturilor.

O picătură se desprinde atunci când greutatea sa este egală cu forța de tensiune superficială ($\theta=0$): $2\pi r \sigma = G_{\text{picatură}}$, de unde se poate determina coeficientul de tensiune superficială.

Aplicații: detergenți.

Pentru ca detergenții să spele cât mai bine, este necesar ca lichidul să ude cât mai bine țesăturile sau materialele ce trebuie spălate, pentru ca apoi să emulsioneze, să dizolve și să înlăture murdăria sau petele de grăsime. Pentru aceasta, detergenții trebuie să conțină substanțe care, adăugate în cantitate mică, au drept efect o *reducere* a tensiunii superficiale, și o flexibilizare a stratului superficial, care permite lichidului să intre în microcavitățile cu care vine în contact.

Vapori saturați**Vaporizarea**

Vaporizarea este fenomenul de trecere a unei substanțe din starea lichidă în starea gazoasă. Vaporizarea se produce fie prin *evaporare*, fie prin *fierbere*. Ambele procese depind de *presiunea vaporilor saturați*.

Condensarea este fenomenul invers, de trecere a unei substanțe din stare gazoasă în stare lichidă.

Vapori saturați

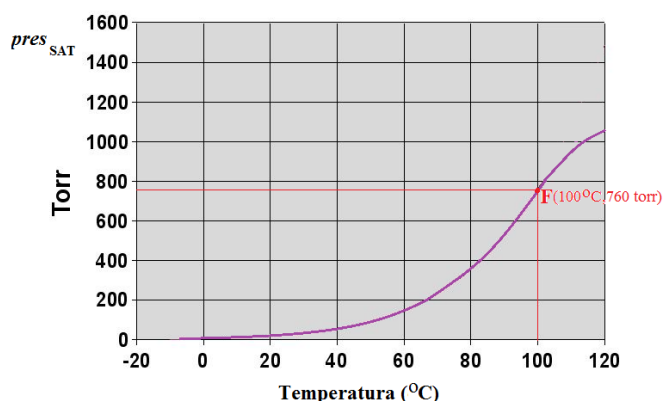
În cele ce urmează, se va presupune că lichidul este în contact parțial cu o atmosferă gazoasă din vecinătate (de obicei, dar nu neapărat, atmosfera Pământului). La interfața lichid-atmosferă gazoasă se găsește pătura superficială a lichidului, caracterizată de forțele de tensiune superficială.

Se numesc *vapori saturați* vaporii care se află în *echilibru dinamic* cu lichidul din care provin. Prin *echilibru dinamic* se înțelege că rata²⁶ de vaporizare este egală cu rata de condensare.

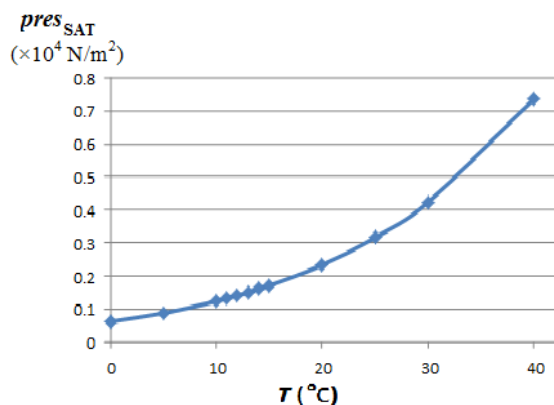
La echilibru dinamic, *presiunea parțială* $pres_{PAR}$ a vaporilor lichidului din atmosfera gazoasă din vecinătatea lichidului este maximă, și egală cu *presiunea vaporilor saturați* $pres_{SAT}$

$$pres_{PAR} = pres_{SAT}.$$

Presiunea vaporilor saturați este funcție de temperatură $pres_{SAT}(T)$; ea crește cu temperatura (v. figura). Starea de vapori saturați este starea de echilibru pe care sistemul lichid-vapori tinde în permanență să o atingă, prin vaporizare sau condensare $pres_{PAR} \rightarrow pres_{SAT}$.



Presiunea vaporilor saturați ai apei $pres_{SAT}$, în funcție de temperatură, pe intervalul -20°C - 120°C



Presiunea vaporilor saturați ai apei, în funcție de temperatură – detaliu pe intervalul 0-40°C

Exemplu

La temperatura de 116°C, presiunea vaporilor saturați ai apei este de aproximativ 1000 torr sau $1,33 \cdot 10^5$ N/m² (v. graficul de mai sus). A se remarca faptul că această valoare, mai mare decât presiunea atmosferică normală, nu presupune că starea de vapor saturați a fost atinsă în realitate, ci servește ca termen de comparație cu două mărimi:

i/ cu presiunea parțială, reală, a vaporilor de apă existenți în atmosfera gazoasă, pentru a evalua procesul de *evaporare*

$$pres_{SAT} \text{ ? } pres_{PAR},$$

și

ii/ cu presiunea totală, reală, a atmosferei gazoase, pentru a evalua procesul de *fierbere*

$$pres_{SAT} \text{ ? } pres_0.$$

Evaporarea

Atunci când vaporizarea are loc la suprafața lichidului, la interfața cu atmosferă gazoasă din vecinătate, procesul este de *evaporare*. Mai exact, doar moleculele cu energii cinetice mari, aflate la suprafața lichidului, în pătura superficială, se pot desprinde și amesteca printre moleculele din atmosfera gazoasă. Evaporarea se poate produce la orice temperatură, deoarece, statistic, există întotdeauna un anumit procent de molecule cu energii cinetice mai mari decât energia cinetică medie²⁷. Deoarece, prin evaporare, se pierde moleculele cu “temperaturi” mari, fenomenul conduce la scăderea temperaturii lichidului. Acest lucru îl putem simți dacă punem puțin alcool etilic pe piele; evaporarea acestuia va crea senzația de răcoare. Concomitent, evaporarea conduce la creșterea presiunii parțiale a vaporilor lichidului, în atmosfera gazoasă din jur.

Exemplu

În interiorul unui flacon cu parfum, cu dop etanș, atmosfera gazoasă din interiorul sticlei conține

²⁷ Conform distribuției Maxwell

aer și vapori saturați de parfum. Dacă destupăm sticla, vaporii de parfum se împrăștie în exteriorul sticlei²⁸, încetând să mai fie vapori saturați, iar presiunea parțială a acestora scade sub valoarea presiunii vaporilor saturați. În aceste condiții, ansamblul lichid-atmosferă gazoasă tinde din nou să atingă starea de echilibru dinamic, evaporând cantități suplimentare de parfum.

Condiția de evaporare

Evaporarea se produce dacă $pres_{PAR} < pres_{SAT}$.

Orice lichid aflat în echilibru termic T , în contact cu o atmosferă gazoasă, tinde să ajungă la echilibru dinamic, în sensul că presiunea parțială a vaporilor săi tinde să ajungă la valoarea corespunzătoare vaporilor saturați $pres_{PAR} \rightarrow pres_{SAT}(T)$.

Dacă $pres_{PAR} < pres_{SAT}$, atunci lichidul se evaporă; invers, dacă $pres_{PAR} > pres_{SAT}$, atunci vaporii se condensează. Fenomenele se produc până când $pres_{PAR} = pres_{SAT}(T)$.

Vaporii saturați ai apei. Umiditatea atmosferică relativă.

În figura alăturată este prezentată variația cu temperatura a presiunii vaporilor saturați ai apei pe intervalul 0-40°C. Variația este neliniară, rapid crescătoare cu temperatura.

Exemplu

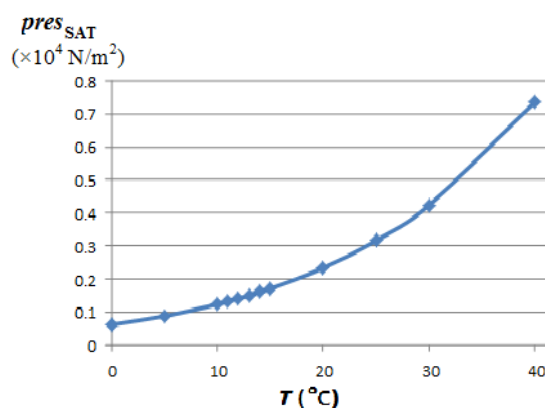
Analizând graficul, se poate observa că, la 20°C, $pres_{SAT} \approx 0,23 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, adică aproximativ 2,3% din presiunea atmosferică normală.

La o temperatură dată, *umiditatea relativă* a aerului atmosferic se definește ca:

$$H = \frac{\text{presiunea parțială a vaporilor de apă}}{\text{presiunea vaporilor saturați ai apei, pentru } T} \quad (6)$$

O umiditate (relativă) de 100% indică faptul că, pentru temperatura considerată, presiunea parțială a vaporilor de apă a atins valoarea de saturație, adică în atmosferă se află vapori saturați. Apa lichidă nu se mai poate evapora. Dacă temperatura ar scădea, atunci numitorul $pres_{SAT}$ ar tinde, și el, să scadă, ceea ce ar conduce la $H > 100\%$; deoarece nu pot exista stări de echilibru cu umiditate relativă supraunitară²⁹, vaporii în exces se vor condensa, determinând scăderea număratorului $pres_{PAR}$ și menținând umiditatea relativă la valoarea $H=100\%$.

Observație



Presiunea vaporilor saturați ai apei, în funcție de temperatura

²⁸ Acest fenomen se numește *difuzie*, și este studiat la fenomenele de transport.

²⁹ Există, totuși, anumite situații tranzitorii, de vapori sub-răciți, sau supraîncălziți.

Umiditatea este *relativă* la *temperatura* la care se calculează. *Aceeași* presiune parțială a vaporilor de apă poate conduce la umidități *diferite*, dacă temperaturile locale de echilibru sunt diferite.

Exemplu: ploaia.

Să presupunem că temperatura locală este 20°C, iar presiunea parțială a vaporilor de apă este $pres_{PAR} = 2,0 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

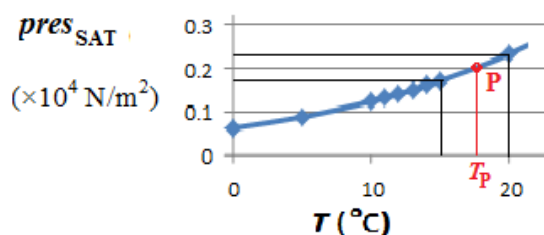
Pentru această temperatură, avem

$pres_{SAT}|_{T=20^\circ\text{C}} = 2,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ (v. figura), așadar

$pres_{PAR} < pres_{SAT}|_{T=20^\circ\text{C}}$, iar umiditatea relativă este $H|_{T=20^\circ\text{C}} = 86,96\%$.

Dacă, dintr-un motiv oarecare, temperatura locală ar scădea până la 15°C, atunci $pres_{SAT}|_{T=15^\circ\text{C}} = 1,7 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, ceea ce ar conduce la $H|_{T=15^\circ\text{C}} > 100\%$, imposibil practic.

Explicația corectă este că, în cursul scăderii temperaturii, umiditatea relativă crește (prin scăderea numitorului $pres_{SAT}$ din relația (6)) până când atinge 100% (punctul P de pe graficul - detaliu, la temperatura $T_P = 17,5^\circ\text{C}$), când $pres_{PAR} = pres_{SAT}|_{T=17,5^\circ\text{C}} = 2,0 \cdot 10^3 \text{ Pa}$; în acest moment va începe să plouă, proces care condensează vaporii în exces și conduce la scăderea $pres_{PAR}$. Pe tot timpul ploii, umiditatea rămâne constantă și egală cu 100%, $pres_{PAR} = pres_{SAT}$, ambele presiuni scăzând o dată cu temperatura. Ploaia durează până când presiunea $pres_{PAR} = pres_{SAT}|_{T=15^\circ\text{C}} = 1,7 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.



Presiunea vaporilor saturați ai apei – detaliu pe intervalul 0-20°C

Teme

1. Explicați următoarele:

i/ De ce apar picături de apă condensată pe un obiect scos din frigider.

ii/ De ce vedem, iarna, aburi în aerul expirat.

2. Sunteți într-un loc unde temperatura locală este de 36°C, iar presiunea totală a aerului atmosferic este dată de următoarele contribuții:

$$\underbrace{10^5}_{\text{presiunea totală}} = \underbrace{3.4 \cdot 10^4}_{\text{presiunea parțială oxigen}} + \underbrace{6 \cdot 10^4}_{\text{presiunea parțială azot}} + \underbrace{0.6 \cdot 10^4}_{\text{presiunea parțială vapori de apă}} \quad (\text{N/m}^2)$$

Ce se întâmplă cu o farfurie cu apă lăsată în aer liber?

Fierberea

Încălzirea unui lichid aflat într-o atmosferă gazoasă poate duce la apariția unei situații în care pătura superficială este distrusă, iar moleculele de lichid trec în gazul din jur, indiferent dacă

ele provin de la suprafața lichidului, sau din profunzimea acestuia. Spunem, deși impropriu, că vaporizarea se produce în tot volumul lichidului, procesul fiind de *fierbere*.

Condiția de fierbere

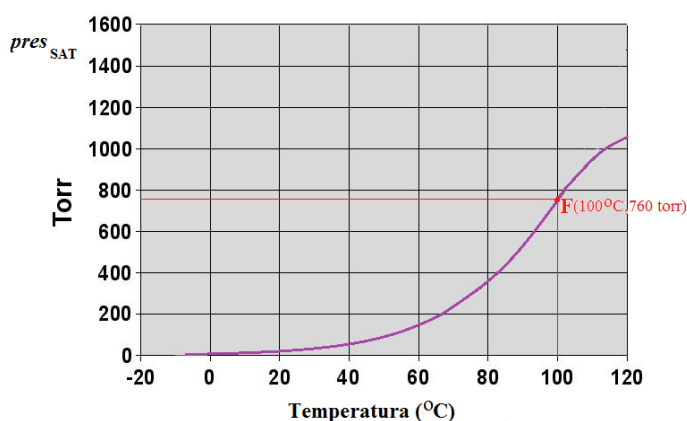
Un lichid fierbe atunci când temperatura sa atinge valoarea T_F , la care *presiunea vaporilor saturați* devine *egală* cu *presiunea totală* a exercitată de atmosfera gazoasă pe suprafața lichidului

$$pres_{SAT}|_{T=T_F} = pres_{TOT}.$$

Aplicații

1. Fierberea apei în atmosferă deschisă, la presiune normală.

Dacă presiunea atmosferică este cea normală $pres_{TOT} = 760 \text{ torr}$ (o atmosferă), atunci, din diagrama alăturată, se constată că presiunea vaporilor saturați ai apei atinge valoarea de 760 torr în punctul F, a cărui abscisă este exact 100°C . Aceasta este temperatura de fierbere a apei, în condiții normale. A nu se uita, totuși, că această coincidență nu este întâmplătoare, deoarece este consecința modului în care a fost definită scara Celsius.



Presiunea vaporilor saturați ai apei $pres_{SAT}$, în funcție de temperatură, pe intervalul -20°C - 120°C

2. Fierberea apei în atmosferă deschisă, la altitudine.

Formula barometrică reflectă scăderea presiunii atmosferice (totale) cu altitudinea. Pe vârful Omu, unde presiunea atmosferică este de $0,9 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \approx 680 \text{ torr}$, apa fierbe la o temperatură mai joasă, de numai 97°C (v. figura).

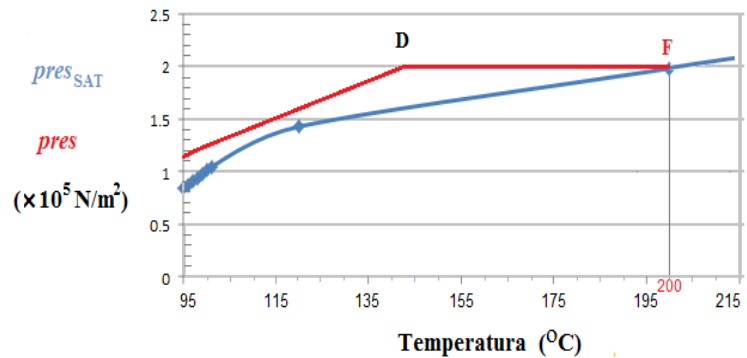
3. Fierberea apei sub presiune, în atmosferă închisă.

Peste 95°C , presiunea vaporilor saturați ai apei are variația ilustrată în figura alăturată. Spre exemplu, dacă presiunea totală a atmosferei gazoase ar fi $1,50 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, atunci temperatura de fierbere a apei va fi aproximativ 125°C .

Fierberea la temperaturi mai mari decât 100°C este folosită la vasele cu fierbere sub presiune, pentru a obține o sterilizare mai bună. Pe lângă lichid, capacele acestora închid, etanș, și o cantitate de aer atmosferic, care, pe măsură ce vasul se încălzește, suferă un proces izocor, presiunea crescând până la o valoare maximă $pres_{MAX}$, dată de presiunea de deschidere a supapei cu care este prevăzut fiecare capac. Așadar

$$pres_{SAT}|_{T=T_F} = pres_{MAX} > 1 \text{ atm.}$$

Dacă, spre exemplu, supapa este reglată la valoarea $2,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, atunci apa va fierbe la 200°C (punctul F). În figura alăturată, cu culoare roșie este trasată evoluția presiunii din vas *pres*.



Temă

Supapa de la o oală cu fierbere sub presiune se deschide la presiunea de $1,5 \times 10^5 \text{ N/m}^2$. Care este temperatura de fierbere a lichidului din oală?

Presiunea vaporilor saturați ai apei $pres_{SAT}$, în funcție de temperatură, pe intervalul $95\text{-}215^\circ\text{C}$, și *presiunea din vas pres*. D și F sunt punctele figurative unde se deschide supapa, respectiv unde fierbe apa.