

Capitolul 5

GAZE IDEALE (PERFECTE)

Gazul ideal sau perfect reprezintă un gaz ipotetic având următoarele caracteristici:

- distanţa dintre molecule este mult mai mare decât dimensiunile acestora;
- forţele intermoleculare sunt neglijabile;
- numărul total de molecule este foarte mare;
- volumul unei molecule este neglijabil în comparaţie cu volumul ocupat de gaz;
- mişcarea moleculelor este rectilinie, uniformă şi haotică;
- ciocnirea moleculelor este perfect elastică.

Legile gazelor perfecte au fost stabilite pe cale empirică (experimentală) prin studierea comporamentului gazelor la presiuni scăzute.

Legea Boyle-Mariotte: *Dacă temperatura unui gaz rămâne constantă, atunci presiunea acestuia variază invers proporţional cu volumul ocupat de gaz.*

$$p = \frac{\text{const.}}{V} \quad \text{sau} \quad p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{const.}$$

Pentru un singur kilogram de gaz, relaţia devine:

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = \text{const.}$$

Legea Gay-Lussac: *Dacă presiunea unui gaz rămâne constantă, atunci volumul ocupat de acesta variază direct proporţional cu temperatura absolută a gazului.*

$$V = \text{const.} \cdot T \quad \text{sau} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{const.}$$

Pentru un singur kilogram de gaz, relația devine:

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2} = \text{const.}$$

Deoarece volumul specific este inversul densității,

$$v = 1/\rho$$

expresia se mai poate scrie și sub forma:

$$\rho_1 T_1 = \rho_2 T_2 = \text{const.}$$

Notând cu V_0 volumul gazului ideal la temperatura $t_0 = 0^\circ\text{C}$, legea lui Gay-Lussac devine:

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}$$

$$V = V_0 \frac{T}{T_0} = V_0 \frac{1}{T_0} T \quad [\text{m}^3]$$

Se definește **coeficientul de dilatare izobară** la temperatura de 0°C , și se notează cu β_0 , inversul temperaturii absolute T_0 :

$$T_0 = t_0 + 273,15 = 273,15 \text{ K}$$

$$\beta_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273,15 \text{ K}} = 0,003661 \text{ K}^{-1}$$

rezultă că:

$$V = V_0 \beta_0 T = V_0 (1 + \beta_0 t) \quad [\text{m}^3]$$

Legea lui Charles: *Dacă volumul ocupat de un gaz rămâne constant, atunci presiunea acestuia variază direct proporțional cu temperatura absolută a gazului.*

$$p = \text{const.} \cdot T \quad \text{sau} \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \text{const.}$$

Notând cu p_0 presiunea gazului ideal la temperatura $t_0 = 0^\circ\text{C}$, legea lui Charles devine:

$$\frac{p}{T} = \frac{p_o}{T_o}$$

$$p = p_o \frac{T}{T_o} = p_o \frac{1}{T_o} T \quad [\text{Pa}]$$

Se defineşte **coeficientul de compresibilitate izocoră** la temperatura de 0°C , şi se notează cu α_o , inversul temperaturii absolute T_o :

$$\alpha_o = \frac{1}{T_o} = \frac{1}{273,15 \text{ K}} = 0,003661 \text{ K}^{-1}$$

rezultă că:

$$p = p_o \alpha_o T = p_o (1 + \alpha_o t) \quad [\text{Pa}]$$

Remarcă: În cazul gazelor ideale, coeficientul de dilatare izobară şi cel de compresibilitate izocoră au aceeaşi expresie şi aceeaşi valoare.

Legea lui Avogadro: În aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură, volume egale de gaze conţin acelaşi număr de molecule.

Se definesc următoarele mărimi caracteristice cantităţii de substanţă:

- **metrul cub normal**, m_N^3 : cantitatea de gaz conţinută într-un metru cub, la starea normală fizică ($p_o = 101.325 \text{ Pa}$ şi $T_o = 273,15 \text{ K}$).
- **kilomolul**, kmol : cantitatea de substanţă care conţine un anumit număr de molecule, şi anume **numărul lui Avogadro**.

$$N_a = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1} \text{ (molecule/ kmol)}$$

- **masa molară**, $\mathcal{M}$: masa unui kilomol de substanţă exprimată în kilograme.
- **volumul molar**, $\mathcal{V}$: volumul ocupat de un kilomol de gaz, care este acelaşi pentru toate gazele ideale aflate în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură. La starea normală fizică, volumul molar are valoarea de $22,414 \text{ m}^3/\text{kmol}$.

$$\mathcal{V}_0 = 22,414 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

Ecuatia termică de stare (ecuația lui Clapeyron) reprezintă o relație între parametrii fundamentali de stare, valabilă pentru toate gazele ideale, care poate fi exprimată pe baza legii lui Avogadro:

$$p \mathcal{V} = \mathcal{R} T$$

unde $\mathcal{V}$ reprezintă volumul molar iar $\mathcal{R}$ **constanta universală a gazelor ideale**.

Pentru starea normală fizică, ecuația termică de stare devine:

$$p_0 \mathcal{V}_0 = \mathcal{R} T_0$$

de unde rezultă valoarea constantei universale a gazelor ideale:

$$\mathcal{R} = \frac{p_0 \mathcal{V}_0}{T_0} = 8.314 \text{ J/kmol K}$$

Pentru un kilogram de gaz putem scrie:

$$\frac{p \mathcal{V}}{\mathcal{M}} = \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{M}} T$$

sau

$$p v = R T$$

unde v este volumul specific iar R este **constanta caracteristică** pentru un anumit gaz, care depinde de masa molară a gazului respectiv:

$$R = \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{M}} \quad [\text{J/kg K}]$$

Ținând cont că volumul specific se poate scrie sub forma:

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{M}} = \frac{V}{m} \quad [\text{m}^3/\text{kg}]$$

ecuația termică de stare poate fi scrisă ca:

$$p = \rho R T$$

sau pentru m kilograme de gaz ocupând volumul V :

$$p V = m R T$$

Căldurile specifice ale gazului ideal pot fi raportate la masa gazului exprimată în kilograme, sau la cantitatea de gaz exprimată în kilomoli.

Căldura specifică (masică) la volum constant:

$$c_v = \frac{du}{dT} \quad [\text{J/kg K}]$$

de unde rezultă că:

$$du = c_v dT \quad [\text{J/kg}]$$

iar pentru întreaga cantitate de gaz,

$$dU = m c_v dT \quad [\text{J}]$$

Căldura specifică (masică) la presiune constantă:

$$c_p = \frac{dh}{dT} \quad [\text{J/kg K}]$$

de unde rezultă că:

$$dh = c_p dT \quad [\text{J/kg}]$$

iar pentru întreaga cantitate de gaz,

$$dH = m c_p dT \quad [\text{J}]$$

$$c_p = \frac{dh}{dT} = \frac{d(u + p v)}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d(p v)}{dT} = c_v + \frac{d(R T)}{dT} = c_v + R$$

Rezultă că, pentru gaze perfecte, diferența dintre căldurile specifice masice la presiune și respectiv volum constant este egală cu constanta caracteristică a gazului respectiv.

$$c_p - c_v = R \quad [\text{J/kg K}]$$

Dacă multiplicăm relația de mai sus cu masa molară, rezultă:

$$\mathcal{M} c_p - \mathcal{M} c_v = \mathcal{M} R \quad [\text{J/kg K}]$$

sau

$$\mathbb{C}_p - \mathbb{C}_v = \mathbb{R} \quad [\text{J/kmol K}]$$

unde $\mathbb{C}_p$ şi $\mathbb{C}_v$ reprezintă căldurile specifice molare la presiune şi respectiv volum constant iar $\mathfrak{R}$ reprezintă constanta universală a gazelor. Relaţia poartă numele de **relaţia lui Robert Mayer**.

Raportul căldurilor specifice la presiune şi volum constant poartă denumirea de **exponent adiabatic** şi se notează cu κ :

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\mathbb{C}_p}{\mathbb{C}_v} \quad [-]$$

Căldurile specifice şi exponentul adiabatic depind exclusiv de configuraţia moleculară a gazului prin numărul gradelor de libertate N_i , şi anume: 3 pentru gaze monoatomice, 5 pentru cele biatomice şi 6 pentru cele triatomice şi poliatomice.

$$c_v = \frac{N_i}{2} R \quad [\text{J/kg K}]$$

$$\mathbb{C}_v = \frac{N_i}{2} \mathfrak{R} \quad [\text{J/kmol K}]$$

$$c_p = \frac{N_i + 2}{2} R \quad [\text{J/kg K}]$$

$$\mathbb{C}_p = \frac{N_i + 2}{2} \mathfrak{R} \quad [\text{J/kmol K}]$$

$$\kappa = \frac{N_i + 2}{N_i} \quad [-]$$

Procese fundamentale sunt studiate atât analitic în vederea determinării valorilor parametrilor la starea finală şi a variaţiei mărimilor de proces şi a celor de stare, cât şi grafic prin reprezentarea lor în diagrama mecanică $p - v$ şi cea termică $T - s$.

Procesul izocor se desfăşoară la volum constant, iar starea finală a parametrilor este dată de legea lui Charles:

$$p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} \quad [\text{Pa}]$$

$$T_2 = T_1 \frac{p_2}{p_1} \quad [\text{K}]$$

$$q_{12} = c_v (T_2 - T_1) \quad [\text{J/kg}]$$

$$l_{12} = \int_1^2 p dv = 0 \quad [\text{J/kg}]$$

$$\Delta u = c_v (T_2 - T_1) \quad [\text{J/kg}]$$

$$\Delta h = c_p (T_2 - T_1) \quad [\text{J/kg}]$$

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \int_1^2 \frac{c_v dT}{T} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [\text{J/kg K}]$$

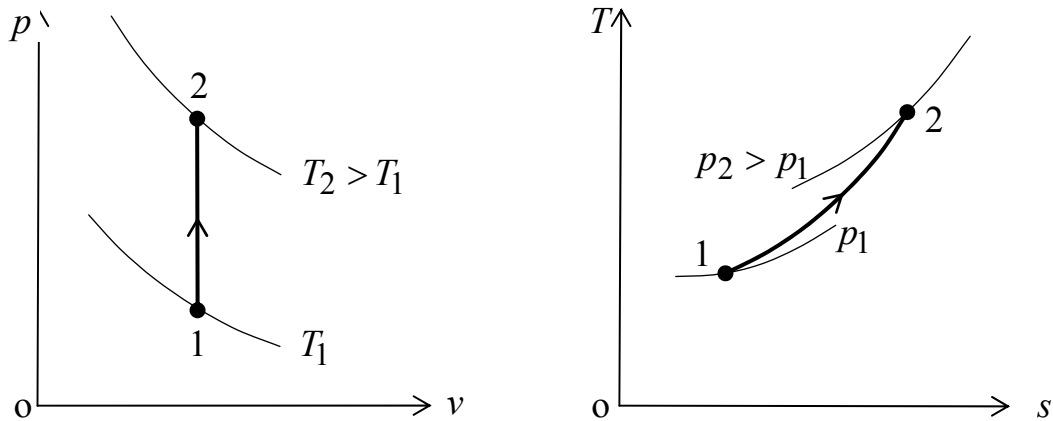


Fig. 6.1: Reprezentarea procesului izocor în diagramele $p-v$ și $T-s$

Procesul izobar se desfășoară la presiune constantă iar starea finală a parametrilor este dată de legea lui Gay-Lussac:

$$v_2 = v_1 \frac{T_2}{T_1} \quad [\text{m}^3/\text{kg}]$$

$$T_2 = T_1 \frac{v_2}{v_1} \quad [\text{K}]$$

$$q_{12} = c_p (T_2 - T_1) \quad [\text{J/kg}]$$

$$l_{12} = \int_1^2 p \, dv = p(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1) \quad [\text{J/kg}]$$

Remarcă (semnificație fizică): Constanta caracteristică a unui gaz ideal este lucrul mecanic unitar efectuat într-un proces izobar pentru ridicarea temperaturii cu 1 K.

$$R = \frac{l_{12}}{T_2 - T_1} \quad [\text{J/kg K}]$$

$$\Delta u = c_v(T_2 - T_1) \quad [\text{J/kg}]$$

$$\Delta h = c_p(T_2 - T_1) \quad [\text{J/kg}]$$

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \int_1^2 \frac{c_p dT}{T} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [\text{J/kg K}]$$

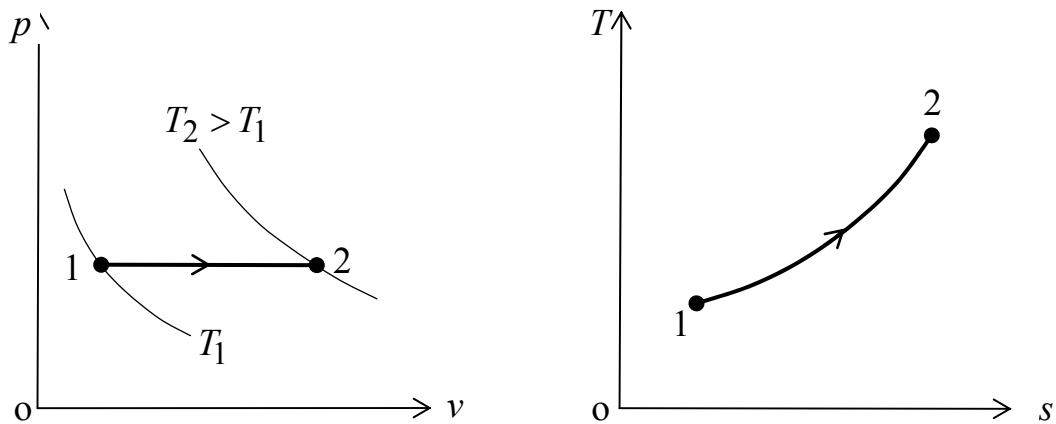


Fig. 6.2: Reprezentarea procesului izobar în diagramele $p-v$ și $T-s$

Procesul izoterm se desfășoară la temperatură constantă iar starea finală a parametrilor este dată de legea lui Boyle-Mariotte:

$$p_2 = p_1 \frac{v_1}{v_2} \quad [\text{Pa}]$$

$$v_2 = v_1 \frac{p_1}{p_2} \quad [\text{m}^3/\text{kg}]$$

$$\Delta u = \Delta h = 0 \quad [\text{J/kg}]$$

$$q_{12} = l_{12} = \int_1^2 p \, dv = \int \frac{RT}{v} \, dv = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad [\text{J/kg}]$$

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta q = \frac{q_{12}}{T} = R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad [\text{J/kg K}]$$

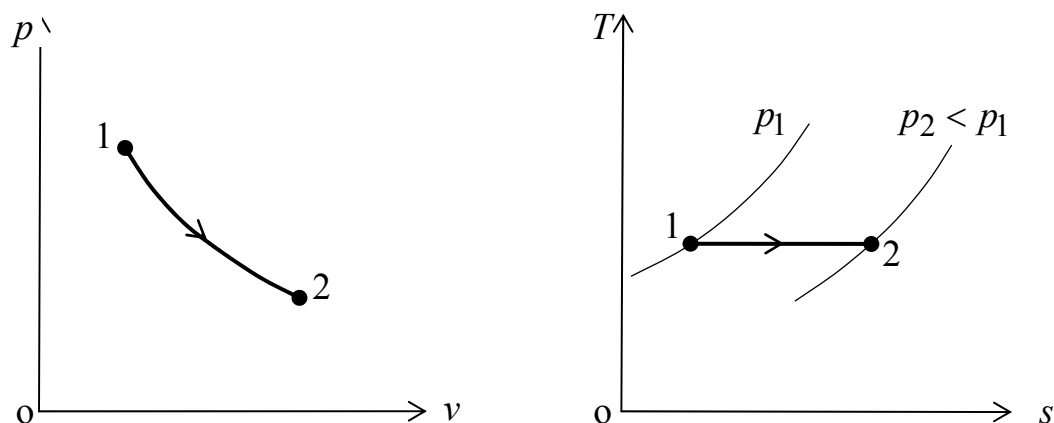


Fig. 6.3: Reprezentarea procesului izoterm în diagramele $p-v$ și $T-s$

Procesul adiabetic se desfășoară fără schimb de căldură între sistem și mediul înconjurător.

$$q_{12} = 0 \quad [\text{J/kg}]$$

Ecuția procesului se determină pornind de la Principiul I pentru sisteme închise:

$$-l_{12} = \Delta u$$

sau în forma diferențială:

$$du + p \, dv = 0$$

În cazul gazelor perfecte, avem:

$$T = \frac{pv}{R} \quad [\text{K}]$$

$$du = c_v \, dT = c_v \frac{p \, dv + v \, dp}{R} = c_v \frac{p \, dv + v \, dp}{c_p - c_v} \quad [\text{J/kg}]$$

Rezultă că:

$$c_v (p dv + v dp) + (c_p - c_v) p dv = 0$$

$$c_v v dp + c_p p dv = 0 \quad | : c_v \cdot p \cdot v$$

$$\frac{dp}{p} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} = 0$$

$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dv}{v} = 0$$

Prin integrare se obține:

$$\ln p + \kappa \ln v = \text{const.}$$

$$\ln(p v^\kappa) = \text{const.}$$

$$p_1 v_1^\kappa = p_2 v_2^\kappa = \text{const.}$$

Relația este cunoscută sub numele de **ecuația lui Poisson** iar κ este denumit **exponent adiabatic**.

$$p_2 = p_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^\kappa \quad [\text{Pa}]$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa-1} = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad [\text{K}]$$

$$l_{12} = -\Delta u = c_v (T_1 - T_2) = \frac{R}{\kappa-1} (T_1 - T_2) = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{\kappa-1} \quad [\text{J/kg}]$$

$$\Delta u = c_v (T_2 - T_1) \quad [\text{J/kg}]$$

$$\Delta h = c_p (T_2 - T_1) \quad [\text{J/kg}]$$

$$\Delta s = 0 \quad [\text{J/kg K}]$$

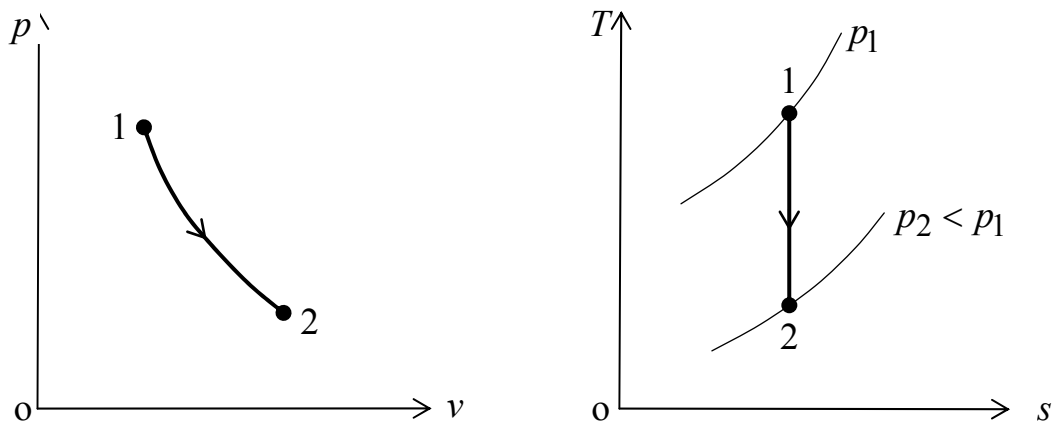


Fig. 6.4: Reprezentarea procesului adiabatic în diagramele $p-v$ și $T-s$

Procesul politropic se desfășoară atât cu schimb de căldură cât și cu efectuare de lucru mecanic.

Ecuția procesului se determină pornind de la Principiul I pentru sisteme închise, exprimat în cele două forme:

$$\begin{cases} \delta q = dh - v dp & \Rightarrow & c dT = c_p dT - v dp \\ \delta q = du + p dv & \Rightarrow & c dT = c_v dT + p dv \end{cases}$$

$$\begin{cases} (c - c_p) dT = -v dp \\ (c - c_v) dT = p dv \end{cases} \Rightarrow \frac{c - c_p}{c - c_v} = -\frac{v dp}{p dv}$$

Se notează cu n raportul $(c - c_p)/(c - c_v)$:

$$\frac{c - c_p}{c - c_v} = n$$

Rezultă:

$$n p dv = -v dp$$

$$n \frac{dv}{v} = -\frac{dp}{p}$$

Prin integrare se obține:

$$n \ln v = -\ln p + \text{const.}$$

$$\ln p + n \ln v = \text{const.}$$

$$\ln(p v^n) = \text{const.}$$

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n = \text{const.}$$

unde n este denumit **exponent politropic**.

$$p_2 = p_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^n \quad [\text{Pa}]$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad [\text{K}]$$

$$q_{12} = c(T_2 - T_1) = c_v \frac{n - \kappa}{n - 1} (T_2 - T_1) \quad [\text{J/kg}]$$

$$l_{12} = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{n - 1} = \frac{R(T_1 - T_2)}{n - 1} \quad [\text{J/kg}]$$

$$\Delta u = c_v (T_2 - T_1) \quad [\text{J/kg}]$$

$$\Delta h = c_p (T_2 - T_1) \quad [\text{J/kg}]$$

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \int_1^2 c \frac{dT}{T} = c \ln \frac{T_2}{T_1} = c_v \frac{n - \kappa}{n - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [\text{J/kg K}]$$

Amestecurile de gaze perfecte reprezintă mai multe gaze (numite componente) care ocupă acelaşi volum, nu reacţionează chimic între ele şi se comportă ca un gaz ideal.

Masa amestecului este egală cu suma maselor componentelor:

$$m_{am} = \sum_{i=1}^n m_i \quad [\text{kg}]$$

Numărul total de moli ai amestecului este egal cu suma numărului de moli ai fiecărui component:

$$\mathcal{N}_{am} = \sum_{i=1}^n \mathcal{N}_i$$

Temperatura amestecului în condiții de echilibru este aceeași cu temperatura fiecărui gaz component în parte:

$$T_{am} = T_i \quad [\text{K}]$$

Presiunea parțială a unui component reprezintă presiunea pe care ar trebui să o aibă acel component dacă s-ar afla singur în tot volumul ocupat de amestec, la temperatura acestuia.

Legea lui Dalton: Presiunea amestecului este egală cu suma presiunilor parțiale ale tuturor gazelor componente.

$$p_{am} = \sum_{i=1}^n p_i \quad [\text{Pa}]$$

Volumul parțial al unui component reprezintă volumul pe care l-ar ocupa acel component la aceeași presiune și temperatură cu amestecul.

Legea lui Amagat: Volumul amestecului este egal cu suma volumelor parțiale ale tuturor gazelor componente.

$$V_{am} = \sum_{i=1}^n V_i \quad [\text{m}^3]$$

Participația masică a unui component reprezintă raportul dintre masa acelui component și masa amestecului:

$$g_i = \frac{m_i}{m_{am}} \quad [-]$$

Participația volumică a unui component reprezintă raportul dintre volumul parțial al acelui component și volumul amestecului:

$$r_i = \frac{V_i}{V_{am}} \quad [-]$$

Atât suma participațiilor masice cât și cea a participațiilor volumice este egală cu unu:

$$\sum_{i=1}^n g_i = \sum_{i=1}^n r_i = 1$$

Ecuatia termică de stare poate fi aplicată atât pentru fiecare component cât şi pentru întreg amestecul.

$$p_i V_{am} = m_i R_i T = \frac{m_i}{\mathcal{M}_i} \mathcal{R} T = \mathcal{N}_i \mathcal{R} T$$

$$p_{am} V_i = m_i R_i T = \frac{m_i}{\mathcal{M}_i} \mathcal{R} T = \mathcal{N}_i \mathcal{R} T$$

$$p_{am} V_{am} = m_{am} R_{am} T = \frac{m_{am}}{\mathcal{M}_{am}} \mathcal{R} T = \mathcal{N}_{am} \mathcal{R} T$$

Făcând raportul între ecuațiile de mai sus, se obține:

$$r_i = \frac{V_i}{V_{am}} = \frac{p_i}{p_{am}} = \frac{\mathcal{N}_i}{\mathcal{N}_{am}}$$

$$r_i = g_i \frac{R_i}{R_{am}}$$

$$g_i = r_i \frac{\mathcal{M}_i}{\mathcal{M}_{am}}$$

$$p_i = r_i p_{am}$$

$$\rho_{am} = \frac{m_{am}}{V_{am}} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{V_{am}} = \sum_{i=1}^n \rho_i$$

unde $\rho_i = \frac{m_i}{V_{am}}$

$$R_{am} = \sum_{i=1}^n g_i R_i$$

$$\mathcal{M}_{am} = \frac{\mathcal{R}}{R_{am}} = \sum_{i=1}^n r_i \mathcal{M}_i$$

Energia internă a unui amestec de gaze este egală cu suma energiilor interne ale gazelor componente:

$$U_{am} = \sum_{i=1}^n U_i \quad [\text{J}]$$

$$u_{am} = \sum_{i=1}^n g_i u_i \quad [\text{J/kg}]$$

$$c_{v,am} = \sum_{i=1}^n g_i c_{v,i} \quad [\text{J/kg K}]$$

Entalpia unui amestec de gaze este egală cu suma entalpiilor gazelor componente:

$$H_{am} = U_{am} + p_{am} V_{am} = \sum_{i=1}^n H_i \quad [\text{J}]$$

$$h_{am} = \sum_{i=1}^n g_i h_i \quad [\text{J/kg}]$$

$$c_{p,am} = \sum_{i=1}^n g_i c_{p,i} \quad [\text{J/kg K}]$$