

Capitolul 8

SUBSTANŢE PURE

Substanţa pură este substanţa perfect curată a cărei compoziţie nu este afectată de fenomene fizice de transfer de impuls, căldură şi masă. În natură, substanţele pot exista în 3 stări de agregare: solidă, lichidă şi gazoasă.

Faza reprezintă o porţiune omogenă dintr-un sistem, despărţită de restul acestuia printr-o suprafaţă de separaţie în care proprietăţile se modifică discontinuu sau în salturi. Pentru o substanţă pură, numărul fazelor este egal cu cel al stărilor de agregare.

Componentul reprezintă fiecare dintre substanţele pure care alcătuiesc un sistem şi între care nu au loc reacţii chimice.

Într-un sistem multicomponent, numărul fazelor poate fi egal sau mai mare decât cel al stărilor de agregare. De exemplu, amestecul dintre apă şi ulei reprezintă două faze care coexistă într-o singură stare de agregare (lichidă).

Regula fazelor sau regula lui Gibbs precizează că într-un sistem multicomponent, numărul fazelor nu poate depăşi cu mai mult de 2 numărul componentilor sistemului.

$$N_f \leq N_c + 2$$

Numărul gradelor de libertate al unui sistem multicomponent este dat de diferenţa dintre numărul fazelor maxim posibil şi cel efectiv:

$$N_i = (N_c + 2) - N_f$$

Dacă numărul fazelor este maxim ($N_f = N_c + 2$), sistemul se află în stare de echilibru unic determinată şi are zero grade de libertate.

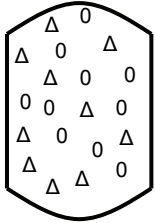
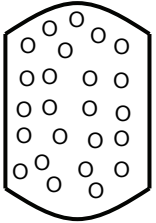
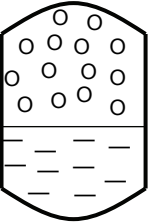
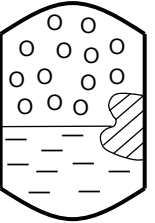
			
N_2+H_2	O_2	H_2O	H_2O
$N_c = 2$	$N_c = 1$	$N_c = 1$	$N_c = 1$
$N_f = 1$	$N_f = 1$	$N_f = 2$	$N_f = 3$
$N_i = 3$	$N_i = 2$	$N_i = 1$	$N_i = 0$
$(p, T \text{ și } \xi)$	$(p \text{ și } T)$	$(p_s \text{ sau } T_s)$	(punct triplu)

Fig. 8.1: Exemple ale regulei fazelor (Gibbs)

Substanțele pure se pot transforma dintr-o stare de agregare în alta, în anumite condiții de presiune și temperatură. Transformarea unei substanțe pure dintr-o faza în alta poate avea loc prin unul din cele 6 procese caracteristice, și anume topirea, solidificarea, vaporizarea, condensarea, sublimarea și desublimarea.

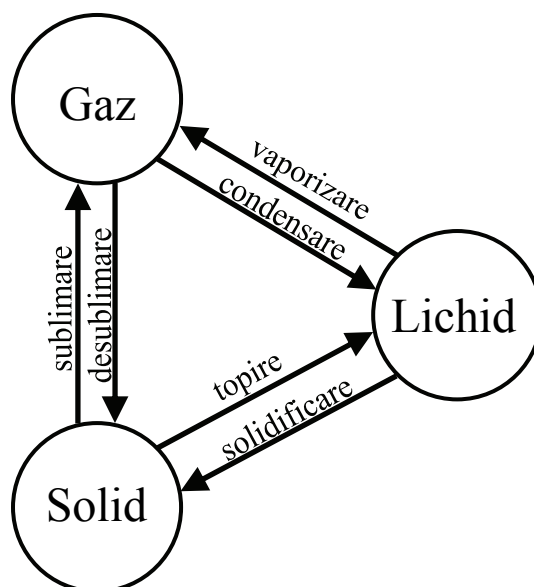


Fig. 8.2: Transformările de stare între solid, lichid și gaz

Trecerea de la o stare de agregare a unei substanţe pure la alta se face prin primire sau cedare de căldură şi prin salturi ale entalpiei specifice. Entalpia specifică a unei substanţe pure are cele mai mari valori atunci când substanţa se află în stare gazoasă, valori medii pentru starea lichidă şi cele mai mici pentru starea solidă. Topirea, vaporizarea şi sublimarea sunt **procesе endoterme** în care substanţa primeşte căldură şi care presupun ruperea unor legături între molecule, în timp ce solidificarea, condensarea şi desublimarea sunt **procesе exoterme**, cu degajare de căldură.

Fazele pot fi reprezentate în diagrama presiune-temperatură, $p-T$, prin zone sau regiuni separate de **curbe de saturaţie**. Aceste curbe reprezintă stări de echilibru între fazele învecinate, pentru care poate fi scrisă o relaţie de dependenţă între presiune şi temperatură, $p = f(T)$. Curba care separă zona fazei solide de cea a fazei lichide se numeşte **curbă de topire**, curba care separă zona fazei lichide de cea a fazei gazoase se numeşte **curbă de vaporizare**, iar curba care separă zona fazei solide de cea a fazei gazoase se numeşte **curbă de sublimare**. Punctul în care se unesc cele trei curbe de saturaţie şi deci în care coexistă toate cele trei faze, se numeşte **punct triplu**. Faza lichidă şi cea gazoasă pot coexista în echilibru numai până la un punct maxim, numit **punct critic**. Atunci când o substanţă se află la presiuni mai mari decât cea a punctului critic, nu se mai poate face o distincţie între faza lichidă şi cea gazoasă. În acest caz, dacă temperatura este sub cea critică, substanţa se află în starea de **lichid compresibil** iar dacă temperatura depăşeşte valoarea critică, în starea de **fluid supercritic**. Starea gazoasă a unei substanţe pure care se află în apropierea curbei de saturaţie, la temperatură mai mică decât cea critică, poartă denumirea de **vapori**. Pentru temperaturi mai mari şi presiuni mai mici decât valorile critice, substanţele pot fi considerate gaze ideale.

În cazul apei, punctul triplu se află la presiunea de 611,3 Pa şi temperatura de 0,01°C (273,16 K), iar punctul critic la presiunea de 22,08 MPa şi temperatura de 374,13°C (647,28 K).

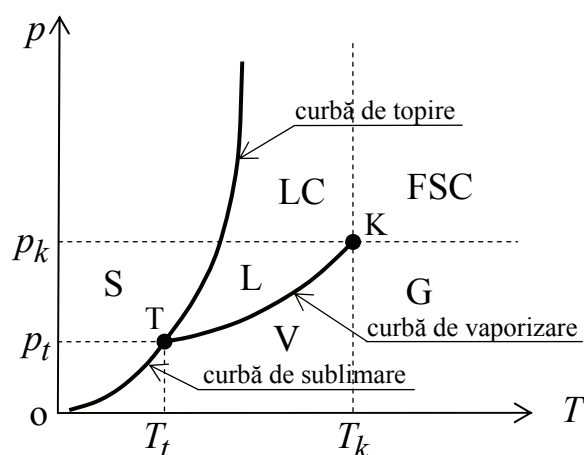


Fig. 8.3: Reprezentarea fazelor în diagrama $p-T$

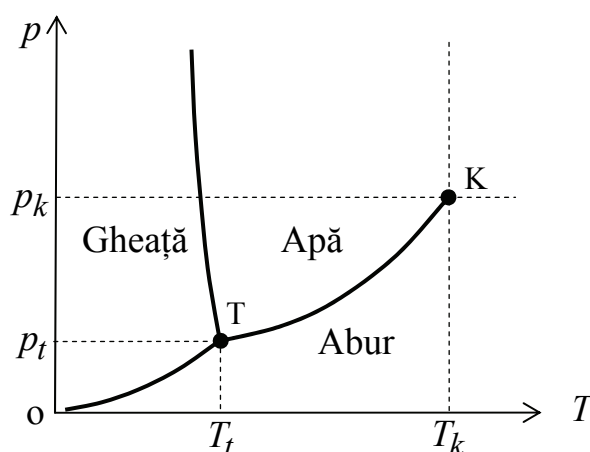


Fig. 8.4: Diagrama $p-T$ pentru apă

Temperatura la care are loc schimbarea de fază corespunzătoare unei presiuni constante se numește **temperatură de saturație**. Presiunea la care are loc schimbarea de fază corespunzătoare unei temperaturi constante se numește **presiune de saturație**. Astfel, în cadrul transformărilor de fază izobare, temperatura rămâne constantă pe toată durata procesului.

Starea unei substanțe aflate în fază lichidă la temperatura de saturație, poartă numele de **lichid saturat**. Vaporii unei substanțe care se află la starea de saturație se numesc **vapori saturați**. Amestecul bifazic, în echilibru, dintre

lichidul saturat și vaporii saturați poartă numele de **vapori umezi**. Lichidul aflat la o temperatură inferioară celei de saturație, în apropierea curbei de vaporizare, se numește **lichid subrăcit**. Vaporii aflați la o temperatură superioară celei de saturație, în apropierea curbei de vaporizare, se numesc **vapori supraîncălziți**.

Ecuatia termică de stare a unei substanțe pure, reprezintă o relație între parametrii fundamentali: presiune, volum specific și temperatură. Ea poate fi scrisă sub următoarea formă generală:

$$f(p, v, T) = 0$$

Din punct de vedere grafic, ecuația termică de stare reprezintă o suprafață în spațiul tridimensional p , v și T . Această suprafață este curbă pentru zonele monofazice (solid, lichid și gaz) și cilindrică, având generatoarea paralelă cu axa volumului specific, pentru zonele bifazice. Substanțele pure își măresc volumul prin vaporizare la presiune constantă și, cu excepția apei, se contractă la solidificare izobară. Apa mai prezintă și particularitatea, numită **anomalia apei**, că la temperatura de 4°C are densitate maximă.

În cazul unor substanțe precum agenții termici și cei frigorifici, ecuația termică de stare este complicată și de aceea, pentru determinarea proprietăților termodinamice (volumul specific, densitatea, entalpia specifică, entropia specifică, căldura latentă), este convenabil să se utilizeze tabele cu valori în funcție de presiune și/sau temperatură. În mod frecvent, se utilizează două tipuri de tabele, și anume:

a) pentru **starea de saturație**, în care mărimile sunt date în funcție de temperatura sau presiunea de saturație, și

b) pentru **lichid subrăcit** și pentru **vapori supraîncălziți**, în care, pentru o anumită presiune, mărimile sunt date în funcție de temperatură.

Pentru substanțele aflate la starea de saturație lichid-vapori, mărimile termodinamice corespunzătoare lichidului saturat se notează cu prim ('), iar cele corespunzătoare vaporilor saturați se notează cu secund (").

Cu ajutorul acestor tabele pot fi construite diagrame termodinamice, cum ar fi: diagrama presiune-volum specific $p-v$, diagrama temperatură-entropie specifică $T-s$, diagrama entalpie specifică-entropie specifică $h-s$, și altele. În diagrama presiune-volum specific, se pot distinge regiunile bifazice solid-lichid, lichid-vapori și solid-vapori, iar stările în care coexistă toate cele trei faze se află pe o dreaptă care poartă denumirea de **linie triplă**. În zonele bifazice, izotermele coincid cu izobarele. Datorită formei sale, curba de vaporizare se mai numește și **clopot**.

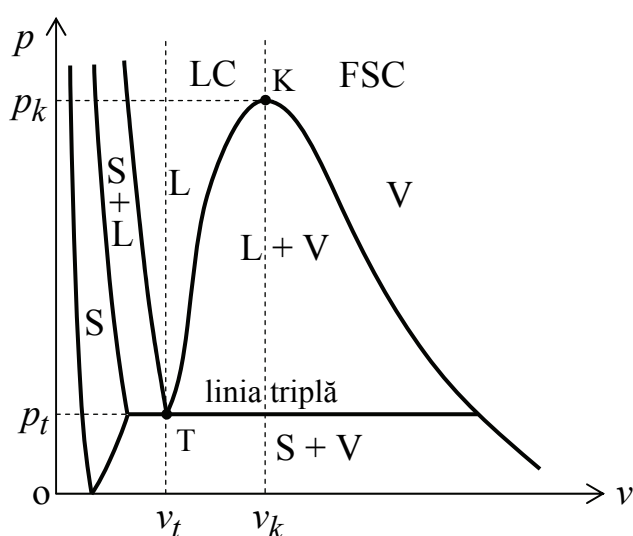


Fig. 8.5: Reprezentarea fazelor în diagrama $p-v$

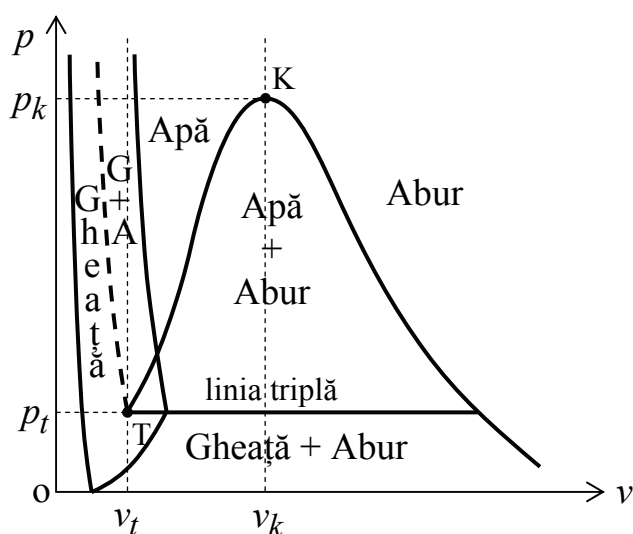


Fig. 8.6: Diagrama $p-v$ pentru apă

Căldura latentă reprezintă cantitatea de căldură necesară unui kilogram de substanță pentru a trece dintr-o stare de agregare în alta. În funcție de proces, căldura latentă poate fi primită sau cedată și preia numele procesului respectiv. Exemple: căldură latentă de vaporizare, căldură latentă de condensare, etc. Căldura latentă necesară unei transformări de stare este egală și de semn contrar cu cea necesară transformării inverse.

Pentru o transformare de stare izobară (la presiunea de saturație constantă), pentru care lucrul mecanic tehnic este nul, din Principiul I al termodinamicii rezultă:

$$\delta q = dh$$

În cazul procesului de vaporizare, prin integrare între stările de lichid saturat și vapori saturați uscați:

$$\int_1^2 \delta q = \int_1^2 dh$$

rezultă căldura latentă de vaporizare, notată cu r :

$$r = q_{12} = h_2 - h_1 = h'' - h' = T_s (s'' - s') \quad [\text{J/kg}]$$

Ținând cont de relația de definiție a entalpiei, $h = u + p v$, rezultă:

$$r = u'' - u' + p_s (v'' - v') \quad [\text{J/kg}]$$

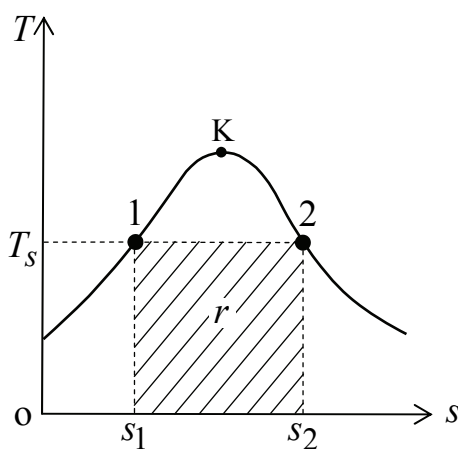


Fig. 8.7: Căldura latentă de vaporizare în diagrama $T - s$

unde $(u'' - u')$ reprezintă **căldura internă de vaporizare** egală cu energia necesară învingerii forțelor de coeziune dintre molecule iar $p_s(v'' - v')$ reprezintă **căldura externă de vaporizare** egală cu lucrul mecanic de dislocare ca urmare a creșterii volumului specific.

Căldura latentă de vaporizare poate fi reprezentată în diagrama $T - s$ prin aria de sub clopot situată sub izoterma de saturație.

Ecuția Clapeyron-Clausius reprezintă funcția analitică a curbei de saturație exprimată ca o relație între parametrii de stare.

Se consideră un ciclu Carnot elementar, având toate procesele în zona vaporilor umezi (sub clopot).

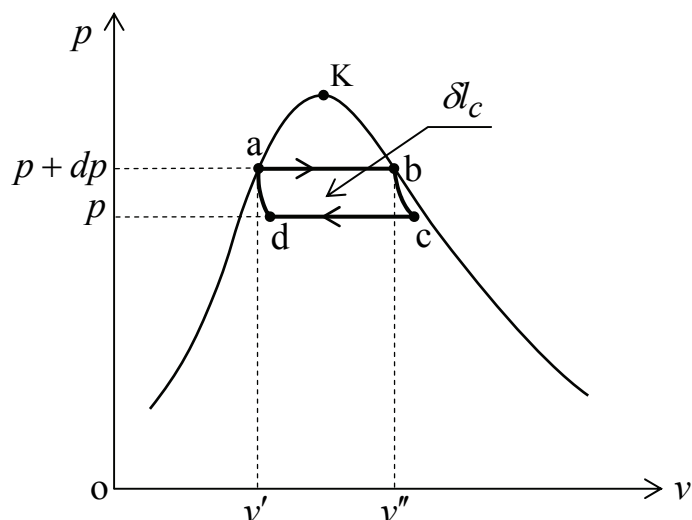


Fig. 8.8: Ciclul Carnot elementar în diagrama $p - v$

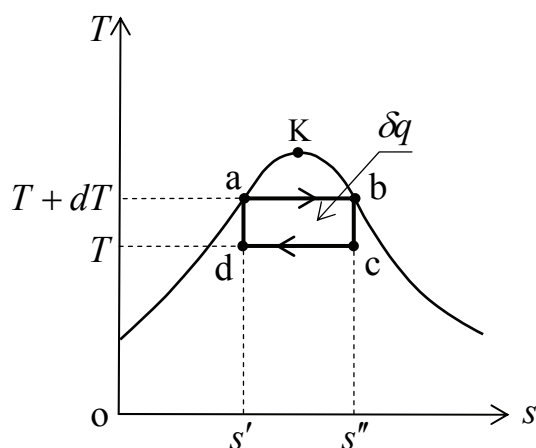


Fig. 8.9: Ciclul Carnot elementar în diagrama $T - s$

Conform Principiului II al termodinamicii, se obţine:

$$\delta q = \delta l_c$$

$$dT_s (s'' - s') = dp_s (v'' - v')$$

Ținând cont de expresia căldurii latente $r = T_s (s'' - s')$, rezultă:

$$\frac{dp_s}{dT_s} = \frac{r}{T_s (v'' - v')}$$

Această expresie poartă numele de **ecuația diferențială Clapeyron-Clausius**.

Integrarea analitică a ecuației diferențiale a curbei de vaporizare poate fi făcută în următoarele ipoteze simplificatoare:

- căldura latentă este constantă pe un interval de temperatură stabilit;
- volumul specific al lichidului este neglijabil în comparație cu cel al vaporilor;
- vaporii saturați uscați se comportă ca un gaz ideal, $v'' = \frac{RT_s}{p_s}$

Ecuația diferențială Clapeyron-Clausius devine:

$$\frac{dp_s}{dT_s} = \frac{r p_s}{R T_s^2}$$

sau

$$\frac{dp_s}{p_s} = \frac{r}{R} \frac{dT_s}{T_s^2}$$

Prin integrare între starea normală fizică și o stare oarecare, obținem forma integrală a ecuației Clapeyron-Clausius:

$$\ln \frac{p_s}{p_o} = \frac{r}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_s} \right)$$

Ecuația curbei de vaporizare devine:

$$p_s = p_o \exp \left[\frac{r}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_s} \right) \right] \quad [\text{Pa}]$$