

## O NOVOJ DEFINICIJI OPĆE PLINSKE KONSTANTE I JEDINICE TOPLINE

Tomislav Pinter

Osnovne jedinice za termodinamičke veličine kod idealnih plinova: količina topline 1 kalorija, jedinica za specifičnu toplinu  $c_v$  te za molsku toplinu  $C_v$ , zatim opća plinska konstanta  $R$  i konačno broj molekula u jednome molu  $N=6,02 \cdot 10^{23}$  nisu u termodinamici definirane na način, koji bi mogao zadovoljiti i koji bi bio u skladu sa utvrđenom metodom za određivanje fizikalnih jedinica u teoretskoj fizici i termodinamici. Kod toga je bitna činjenica, da su jedinice za mjerenje tih veličina određene relativno s obzirom na jednu sasvim proizvoljno uzetu tvar. Kod temperaturne skale i kod specifične topline ta je proizvoljna tvar voda. Masa  $N$  molekula kisika razdijeljena sa 32 daje jedinicu za molekularnu težinu, a sam broj  $N$  važna je konstanta u termodinamici i teoretskoj fizici. Opća plinska konstanta  $R$  nije uopće definirana kao jedinica, već njena vrijednost za jedan mol, kako je poznato, iznosi  $8,315 \cdot 10^7$  erga  $\cdot$  stupanj<sup>-1</sup> odnosno 1,986 kalorija  $\cdot$  stupanj<sup>-1</sup>. Zgodnim odabiranjem broja molekula u jedinici mase može se dobiti znatno pojednostavnjenje mnogih izraza u termodinamici plinskoga stanja.

Interesantan pokušaj u tom pogledu učinio je 1948. Štandelj<sup>1)</sup>. On predlaže: 1. da se temperaturi dade dimenzija energije a da se entropija i time u vezi i opća plinska konstanta  $R$  smatraju za čiste brojeve, za veličine bez dimenzije. 2. Štandelj predlaže, da se za jedinicu temperature energije t. j. temperature uzme energija od  $10^{-16}$  erga. Za tu energiju kao jedinicu predlaže naziv 1 ergon. 1 ergon =  $10^{-16}$  erga. Dalje predlaže, da 1 stupanj bude jednak energiji od 1,38 ergona. Prema tom je prijedlogu 1 stupanj nove temperaturne skale  $1,38 \cdot 10^{-16}$  erga = 1,38 ergona. Razabiremo da je 1 stupanj numerički jednak Boltzmannovoj konstanti. Treba svakako napomenuti, da je po Štandeljevu prijedlogu i Boltzmannova konstanta  $k$  čisti broj, veličina bez dimenzije. Možemo dakle pisati

$$1 \text{ erg} = \frac{1^0}{1,38 \cdot 10^{-16}} \text{ stupanja} = \frac{1^0}{K} = 7,241 \cdot 10^{15} \text{ stup.}$$

Iz toga slijedi dalja relacija

<sup>1)</sup> A. E. Štandelj, Журнал Экспериментальной и теоретической физики, 18, 480 (1948).

$$R = 8,315 \cdot 10^7 \text{ erga} = \frac{R}{K} \text{ stupnjeva} = N^0 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ stupnjeva}$$

Tako dobivamo konačno volumnu energiju jednog mola:

$$p \cdot V = NT$$

Iz ovih relacija razabiremo, da kod temperature  $T$  ergona ima jedna molekula (ne mol!) energiju  $T$  ergona.

Provođenje prijedloga Štandeljovih naišlo bi na znatne poteškoće, jer bi označavanje energije bilo koje mase  $m$  kod temperature  $T$  Kelvina u Štandeljovom sistemu dovelo do kompliciranih izraza i vjerojatno do zbrke.

Do bitnog pojednostavnjenja termodinamičkih izraza za jednokomponentne jednoatomne idealne plinove dolazimo uvođenjem opće plinske konstante  $r$ , koja ima vrijednost 1 erg za 1 stupanj za jedinicu mase. Do tako definirane opće plinske konstante dolazimo na slijedeći način:

Jednadžba općeg plinskog stanja:

$$p \cdot v = \frac{R}{M} \cdot gT$$

sadrži stvarno četiri varijable stanja: tlak  $p$ , volumen  $v$ , količinu mase  $g$  i apsolutnu temperaturu  $T$ . Osim toga ta jednadžba sadrži dvije konstante i to jednu opću konstantu, koja je za sve plinove jednaka, opću plinsku konstantu  $R = 8.315 \cdot 10^7 \text{ erga} = 1,986 \text{ cal}$  za jedan stupanj za jedan mol, i individualnu konstantu  $M$ , molekularnu težinu plina. Da se riješimo individualne konstante  $M$  običaj je, da se kvocijent između mase tvari mjerene u gramima i molekularne težine, označi sa brojem molova  $n$  i da se ta veličina uvede kao četvrta varijabla plinskoga stanja umjesto varijable, koja označava količinu tvari  $g$ . Za temperaturu od jednog stupnja Kelvina  $T = 1$  i za masu jednog mola dobivamo izraz, ako uvrstimo  $R = N \cdot k$  gdje je  $N$  Avogadrov broj  $6,023 \cdot 10^{23}$  a  $k$  je Boltzmannova konstanta  $1,38 \cdot 10^{-16}$ ,

$$p_0 \cdot v_0 = n RT_0 = 1 \cdot N \cdot k \cdot 273,16$$

$$\frac{1,0133 \cdot 10^6}{273,16} \cdot 22415 = NK = R$$

$$3,709 \cdot 10^3 \cdot 2,2415 \cdot 10^4 = N \cdot K$$

Ovdje je  $p_0 = 1,0133 \cdot 10^6 \text{ erga}^1 \cdot \text{volum}^{-3}$ ,  $v_0 = 22415 \text{ cm}^3$   
 $T_0 = 273,16^\circ\text{K}$ .

Desna strana tako dobivene jednadžbe bit će jednaka jedinici, ako mjesto broja molekula  $N$  uzmemo broj molekula, koji je numerički jednak recipročnoj Boltzmannovoj konstanti  $= 7,241 \cdot 10^{15}$ . To znači da desnu stranu jednadžbe moramo razdijeliti sa vrijednošću  $R$  u ergima  $= 8,315 \cdot 10^7$ . Upravo tu vrijednost ima i produkt, koji se nalazi na lijevoj strani jednadžbe. Ako dakle obje strane jednadžbe podijelimo sa  $8,315 \cdot 10^7$  dobivamo  $\left(\frac{1}{K} = \frac{N}{R}\right)$

$$1 \cdot 1 = \frac{1}{K} \cdot K$$

Uzmemo li dakle masu plina, koja ima  $7,241 \cdot 10^{15}$  molekula kao jedinicu mase, onda će nam opća plinska konstanta, koju za taj slučaj bilježimo sa  $r$  imati vrijednost 1 erg za 1 stupanj.

Za masu plina, koja sadrži  $7,241 \cdot 10^{15}$  molekula predlažem naziv 1 Boltzmann.

1 Boltzmann je ona količina idealnog jedno-komponentnog, jednoatomnog plina, koja kod temperature  $1^{\circ}$  Kelvina sadržana u  $1 \text{ cm}^3$  vrši tlak od 1 dina na  $1 \text{ cm}^2$ .

Ova definicija opće plinske konstante  $r = 1 \text{ erg} \cdot \text{stupanj}^{-1} \cdot \text{Boltzmann}^{-1}$  daleko pojednostavnjuje mnoge termodinamičke račune.

Na temelju ovdje uvedene količine plina od 1 Boltzmann a i vrijednosti opće plinske konstante  $r$  moguće je uvesti novu definiciju za jedinicu topline, za koju predlažem naziv Boltzmann-kalorija. 1 Boltzmann-kalorija (B-cal) je ona količina topline, koju treba dovesti 1 Boltzmannu idealnog jednoatomnog plina kod konstantnog voluma, da mu se temperatura digne za 1 stupanj.

Boltzmann toplina je toplina, koju moramo privesti jednom Boltzmannu plina, da mu temperatura poraste za 1 stupanj.

Iz definicije razabiremo, da Boltzmann toplina idealnog jednoatomnog plina kod konstantnog voluma iznosi upravo 1 Boltzmann-kaloriju. Pojam Boltzmann toplina kod konstantnoga voluma za količinu plina 1 Boltzmann odgovara pojmu molske topline kod konstantnog voluma za količinu plina 1 mol.

Između Boltzmann kalorije i erga postoji relacija

$$1 \text{ Boltzmann kalorija} = \frac{3}{2} \text{ erga}$$

Prema tome dobivamo slijedeće jednostavne izraze za termodinamičke varijable idealnog jednoatomnog jednokomponentnog plina, koji se nalazi u količini od 1 Boltzmanna.

$$U = T \text{ Boltzmann kalorija}$$

Unutarnja energija idealnog jednoatomnog plina mjerena u Boltzmann kalorijama jednaka je apsolutnoj temperaturi tog plina. Diferenciranjem gornje jednadžbe po temperaturi dobivamo

$$\frac{dU}{dT} = C_v = 1 \text{ B cal}$$

Ovaj smo izraz već prije kod definicije Boltzmann kalorije i Boltzmann topline kazali riječima.

I za entropiju idealnog jednoatomnog plina kod konstantnog volumena dobivamo vrlo jednostavne izraze

$$S = r \ln T = r \ln U \text{ Boltzmann-Clausiusa}$$

ako terminom Boltzmann-Clausius označimo vrijednost entropije kad energiju mjerimo u Boltzmann kalorijama. Dalje dobivamo izraze

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{v}{T} = \frac{1}{T} \text{ erg. stupanj}^{-2}$$

Za diferenciju između Boltzmann topline kod konstantnoga tlaka i Boltzmann topline kod konstantnoga voluma dobivamo izraze:

$$C_p - C_v = r = 1 \text{ erg}$$

$$C_p - C_v = r = \frac{2}{3} \text{ Boltzmann kalorije.}$$

Količina plina 1 Boltzmann dovodi do pojednostavnjenja izraza u kinetičkoj teoriji plinova specijalno u izrazima za kanonsku raspodjelu molekula na energetske nivoe. Karakteristična konstanta kanonske raspodjele  $b$  dobiva vrijednost u recipročnim ergima, jer smo kazali

$$B = \frac{r}{K} = \frac{1}{1,38 \cdot 10^{-16}} = 7,241 \cdot 10^{15}$$

$$b = \frac{1}{KT} = \frac{B}{rT} = \frac{B}{T} \cdot \text{erg}^{-1}$$

Funkcija  $e^{-bE}$  dobiva za vrijednost energije  $E = rT$  vrijednost  $e^{-B}$ . Ukupna energija  $U$  za 1 Boltzmann iznosi, kako je već rečeno, i kako izlazi iz zakona o raspodjeli energije

$$U = \frac{3}{2} B \cdot \frac{1}{b} = \frac{3}{2} T \text{ erga}$$

$$U = T \text{ Boltzmann kalorija}$$

Masa  $g$  plina, u kojoj je sadržan 1 Boltzmann plina =  $7,241 \cdot 10^{15}$  molekula može se dobiti iz molekularne težine, ako se molekularna težina  $M$  razdijeli sa  $8,315 \cdot 10^7$ . Jedinici molekularne težine mjerene u gramima odgovara dakle  $1,2037 \cdot 10^{-8}$ .  $M$ , gdje je  $M$  obična molekularna težina plina. Za količinu plina  $n$  Boltzmannova opća jednadžba plinskoga stanja glasi

$$p \cdot v = nrT$$

Ovdje je  $p$  tlak mjeran u dynima  $\cdot \text{cm}^{-2}$  a  $v$  je volumen u  $\text{cm}^3$  u kome se nalazi  $n$  Boltzmannova plina.

MEDICINSKO-KEMIJSKI INSTITUT  
MEDICINSKI FAKULTET  
ZAGREB

Primljeno 30. srpnja 1949.

#### ABSTRACT

A New Definition of the General Gas Constant and the Unit of Heat  
by  
Tomislav Pinter

1. If we fix the four variables of the gas equation for the ideal monoatomic and unicomponent gas, as is customary in physical chemistry:  $p_0 = 1$  atmosphere =  $1,01325 \cdot 10^6$  dyn  $\cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $v_0 = 22415$  c. c.;  $n = 1$ ;  $R = 8,315 \cdot 10^7$  erg  $\cdot \text{degree}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T = 273,16^\circ \text{K}$ , then the general gas equation becomes

$$p_0 v_0 = RT_0$$

For  $T = 1^\circ \text{K}$ , substituting  $R = N \cdot k$ , where  $N$  is Avogadro's number ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ) and  $k$  Boltzmann's constant ( $1,380 \cdot 10^{-16}$ , resp.  $\frac{1}{k} = 7,241 \cdot 10^{15}$  erg $^{-1}$ ) we get

$$\frac{1,01325 \cdot 10^6}{273,16} \cdot 2,2415 \cdot 10^4 = 8,315 \cdot 10^7 = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,380 \cdot 10^{-16}$$

The right side of the obtained equation will be equal to 1, if we take instead of  $N$  a number of molecules that is numerically equal to the

reciprocal Boltzmann-constant  $7,241 \cdot 10^{15}$ . If we divide both sides of the equation with  $8,315 \cdot 10^7$ , we get, because  $\frac{N}{R} = \frac{1}{k}$

$$1 \cdot 1 = \frac{1}{k} \cdot k$$

Taking the amount of gas containing  $7,241 \cdot 10^{15}$  molecules as the unit of mass (I suggest for this unit the name 1 Boltzmann), then the general gas constant, which in this case we denote with  $r$ , has the value of 1 erg for one degree.

1 Boltzmann is the amount of an ideal monoatomic gas, which at the temperature of  $1^\circ\text{K}$ , contained in 1 c. c., exerts a pressure of 1 dyn per  $\text{cm}^2$ .

Table I

Thermodynamical expressions for an ideal monoatomic and unicomponent gas

<p>I For the number of molecules <math>N = 6,023 \cdot 10^{23}</math></p> <p><math>R = 8,315 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{degree}^{-1}</math></p> <p><math>U = \frac{3}{2} RT \text{ cal}</math></p> <p><math>\frac{dU}{dT} = C_v = \frac{3}{2} R</math></p> <p><math>S = \frac{3}{2} R \ln T</math></p> <p><math>\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{3R}{2T}</math></p> <p><math>C_p - C_v = R = 8\,315 \cdot 10^7 \text{ erg}</math></p> <p><math>C_p - C_v = R = 1,986 \text{ cal}</math></p> <p><math>b = \frac{1}{kT}</math></p> <p><math>e^{-bE}</math> for <math>E = RT</math> amounts to <math>e^{-N}</math></p> <p><math>p \cdot v = nRT</math></p> <p><math>M = m \cdot N = 6,023 \cdot 10^{23} m</math> (<math>m</math> = mass of one molecule)</p> <p><math>M = 8,315 \cdot 10^7 M_B</math></p>	<p>II. For the number of molecules</p> <p><math>B = \frac{Nr}{R} = \frac{r}{k} = \frac{1}{1,380 \cdot 10^{-16}} = 7,241 \cdot 10^{15}</math></p> <p><math>r = 1 \text{ erg} \cdot \text{degree}^{-1}</math></p> <p><math>U = T B \text{-cal}</math></p> <p><math>\frac{dU}{dT} = C_v = 1 B \text{-cal}</math></p> <p><math>S = r \ln T = \ln T</math></p> <p><math>\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{r}{T} = \frac{1}{T} \text{ erg} \cdot \text{degree}^{-2}</math></p> <p><math>C_p - C_v = r = 1 \text{ erg}</math></p> <p><math>C_p - C_v = r = \frac{2}{3} B \text{-cal}</math></p> <p><math>b = \frac{B}{rT} = \frac{B}{T} \cdot \text{erg}^{-1}</math></p> <p><math>e^{-bE}</math> for <math>E = rT</math> amounts to <math>e^{-B}</math></p> <p><math>p \cdot v = nrT</math></p> <p><math>M_B = m \cdot B = 7,241 \cdot 10^{15} m</math> (<math>m</math> = mass of one molecule)</p> <p><math>M_B = \frac{N}{8,315 \cdot 10^7} \text{ and}</math></p> <p><math>M_B = 1,2037 \cdot 10^{-8} M</math></p>
--	---

2. A new unit of heat has been introduced for the number of molecules contained in 1 Boltzmann of gas, defined as the amount of heat required to raise the temperature of one Boltzmann of an ideal monoatomic and unicomponent gas by  $1^{\circ}$ , and named 1 *Boltzmann-calorie* (B-cal). Between a Boltzmann-calorie and an erg. exists the equation 1

$$\text{Boltzmann-calorie} = \frac{3}{2} \text{ erg.}$$

3. The aforementioned definitions, introduced for the general gas constant  $r$  for the amount of 1 Boltzmann and for the Boltzmann heat at a constant volume, resp. for the Boltzmann-calorie, make possible a great simplification of the basic thermodynamical expressions for an ideal monoatomic and unicomponent gas, as shown in the following Table I.

MEDICAL FACULTY  
MEDICO-CHEMICAL INSTITUTE  
ZAGREB, CROATIA

[Received, July 30, 1949]