

# Capitolul 5

## Termodinamică

### 5.1 Noțiuni fundamentale

#### 5.1.1 Sistem termodinamic, starea sistemului

Prin sistem înțelegem o porțiune din univers cuprinzând un ansamblu de corpuri precum și câmpurile de interacțiune dintre ele. Restul universului poartă numele de mediu extern. În practică acest termen cuprinde acele părți ale mediului care au un efect direct asupra comportării sistemului. Interfața dintre sistem și mediul extern poartă numele de învelișul sistemului sau frontieră și trebuie bine definită. Frontiera nu trebuie să fie neapărat materializată în sensul că nu întotdeauna ea reprezintă o interfață fizică. Aceasta înseamnă că sistemul nu este în general izolat de mediul extern. Trebuie remarcat că în timp ce termenul de sistem este extrem de larg, conceptul de sistem termodinamic este mai restrâns.

Sistemul termodinamic trebuie să îndeplinească două condiții: să conțină un număr suficient de particule (atomi, molecule) și să fie delimitat clar de restul universului. Interacția sistemului cu mediul extern se realizează prin schimb de energie și masă. Pornind de cele două modalități de interacție cu mediul extern sistemele pot fi clasificate astfel:

- sisteme deschise: sunt sistemele care schimbă substanță și energie cu mediul extern;
- sisteme închise: sunt sistemele care nu schimbă substanță cu mediul extern. Acestea sunt de două feluri: sisteme izolate - care nu schimbă nici substanță și nici energie cu mediul extern, și sisteme neizolate - care schimbă doar energie cu mediul extern.

Starea unui sistem termodinamic reprezintă totalitatea proprietăților sale la un moment dat. Ea este determinată de condițiile impuse din exterior sistemului dat.

Mărimile ce caracterizează starea sistemului poartă numele de parametri de stare. Pentru un sistem ei sunt dați de experiență.

În general nu toți parametri de stare pot lua valori independente, între aceștia putând exista anumite relații care poartă numele de ecuații de stare. Din acest motiv parametri ce caracterizează un sistem termodinamic pot fi împărțiți în două clase: unii din acești parametri pot lua valori arbitrare și se numesc parametri independenți, iar ceilalți pot fi exprimați în funcție de primii și se numesc parametri dependenți. Cunoașterea parametrilor independenți caracterizează complet starea sistemului. Alegerea parametrilor independenți se face în funcție de specificul problemei studiate.

Parametri de stare pot fi clasificați după mai multe criterii:

Astfel o clasificare îi împarte în parametri intensivi și parametri extensivi. Parametri extensivi sunt parametri legați de extinderea spațială a sistemului. Fie un sistem  $S$  împărțit în două subsisteme  $S_1$  și  $S_2$ . Fie  $a_1$  valoarea unui parametru în subsistemul  $S_1$  și  $a_2$  valoarea parametrului în subsistemul  $S_2$ . Parametrul considerat este extensiv dacă în cazul sistemului reunit (format din cele două subsisteme) valoarea lui satisface relația:

$$a = a_1 + a_2 \quad (5.1)$$

Un exemplu de parametru extensiv îl constituie masa.

Parametri intensivi sunt parametri care nu depind de extinderea spațială a sistemului. De multe ori ei caracterizează proprietățile locale ale sistemului. De exemplu parametri intensivi sunt presiunea și temperatura.

O altă clasificare împarte parametri în parametri externi și parametri interni. Parametri externi sunt parametri dependenți de sistemele înconjurătoare ale sistemului considerat (de exemplu intensitățile unor câmpuri electrice și magnetice în care evoluează sistemele). Parametri interni sunt parametri care depind și de proprietățile interne ale sistemului.

Starea unui sistem poartă numele de stare staționară dacă parametri care definesc starea sistemului nu evoluează în timp. Un exemplu de stare staționară este acela al difuziei termice într-o bară metalică. Dacă extremitățile barei se mențin la temperaturi constante  $T_1$  și  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ) se stabilește un transport de energie de la sursa caldă la sursa rece. Temperatura nu este constantă în lungul barei, dar valorile locale sunt constante în timp.

Starea de echilibru termodinamic este starea staționară care se stabilește în interiorul sistemului când nu există schimburi de energie sau substanță cu mediul extern.

### 5.1.2 Transformări de stare

Transformarea de stare sau procesul termodinamic reprezintă trecerea sistemului dintr-o stare în altă stare. Procesele pot fi clasificate după mai multe criterii.

Astfel după mărimea variației parametrilor procesele pot fi diferențiale (dacă parametri sistemului suferă variații foarte mici) și finite (dacă variațiile parametrilor sunt semnificative).

O altă clasificare este după natura stărilor intermediare prin care trece sistemul.

Se numește proces cuasistatic procesul în care parametri sistemului variază lent în timp astfel încât stările intermediare să poată fi considerate cu o bună aproximație stări de echilibru. De fapt ele nu sunt stări de echilibru perfect ci sunt stări foarte apropiate de cele de echilibru.

Dacă stările intermediare nu pot fi considerate ca stări de echilibru procesul este necuasistatic (nonstatic).

O altă clasificare este aceea care ia în considerație reversibilitatea proceselor termodinamice.

Un proces se numește reversibil dacă sensul desfășurării lui poate fi inversat sau dacă sistemul poate evolua din starea finală în starea inițială trecând prin aceleași stări intermediare de echilibru prin care sistemul a trecut în transformarea primară. Astfel rezultă că unele transformări cuasistatice pot fi transformări reversibile.

Unele din procesele cuasistatice se realizează în sens unic. Un astfel de proces este difuzia a două gaze aflate în două recipiente legate între ele cu un tub foarte subțire. Acest proces este ireversibil. Ireversibile sunt toate procesele necuasistatice.

Trebuie observat că procesele cuasistatice reversibile sunt procese idealizate. În realitate în natură nu există procese reversibile. Totuși, procesele reversibile prezintă o mare importanță în sensul că permit punerea în evidență a mărimilor termodinamice de stare. În plus, în multe aplicații este util ca procesele să fie studiate inițial idealizându-le ca procese reversibile și apoi să se introducă factorii care determină ireversibilitatea proceselor respective.

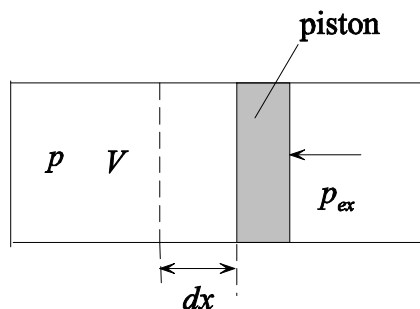


Figura 5.1: Lucrul mecanic elementar efectuat prin deplasarea unui piston într-un cilindru

### 5.1.3 Lucrul mecanic

Unul dintre tipurile importante de interacție este cel datorat existenței unor forțe care se exercită între sistem și mediul extern. Trebuie distins între forțele care se exercită de către sistem asupra mediului extern și forțele cu care mediul extern acționează asupra sistemului. Aceste forțe conform principiului acțiunii și reacțiunii sunt egale în mărime, dar de sens contrar.

Prin forțe de interacție vom înțelege forțele exercitate de mediul extern asupra sistemului considerat. Aceasta este convenția cu care se va lucra în continuare.

#### a) *Lucrul mecanic la alungirea unei bare*

Se consideră că asupra unei bare elastice de lungime  $l$  se exercită o forță de tracțiune  $F$  care alungește bara cu  $dl$ . Atunci lucrul mecanic elementar este:

$$\delta L = F dl \quad (5.2)$$

#### b) *Lucrul mecanic efectuat de presiune*

Considerăm că sistemul constă dintr-un fluid ce ocupă volumul  $V$  dintr-un cilindru închis cu ajutorul unui piston mobil. Sub acțiunea forțelor externe pistonul se deplasează cu distanța infinitezimală  $dx$  (Fig. 5.1).

Atunci lucrul mecanic elementar se scrie:

$$\delta F = F dx = p_{ex} S dx \quad (5.3)$$

unde cu  $p_{ex}$  am notat presiunea exterioară care se exercită asupra pistonului.

În plus  $Sdx = -dV$  (deoarece la o deplasare  $dx$  în sensul forței externe ce acționează asupra sistemului volumul se micșorează). În cazul că avem de-a face cu o transformare cuasistatică stările intermediare sunt stări de echilibru iar forța totală care acționează asupra sistemului trebuie să fie nulă. Astfel dacă se notează cu  $p$  presiunea din interiorul sistemului:

$$pS - p_{ex}S = 0 \quad (5.4)$$

adică  $p = p_{ex}$ . Atunci expresia lucrului mecanic este:

$$\delta L = -p dV \quad (5.5)$$

Se observă că dacă  $dV < 0$ ,  $\delta L > 0$  mediul extern efectuează un lucru mecanic asupra sistemului, iar dacă  $dV > 0$ ,  $\delta L < 0$  sistemul efectuează un lucru mecanic asupra mediului.

*c) Lucrul mecanic al tensiunii superficiale*

Fie o peliculă de lichid cu tensiunea superficială  $\sigma$  asupra căreia acționează o forță  $F$ . Atunci când o dimensiune a suprafeței variază cu  $dx$  lucrul mecanic efectuat este:

$$\delta L = F dx \quad (5.6)$$

Cum procesul se consideră cuasistatic forța  $F$  de tracțiune trebuie să fie egală, dar de sens contrar cu forța datorată tensiunii superficiale a lichidului care se opune varierii suprafeței acestuia. Atunci  $F = F_s = \sigma l$ , unde  $l$  este lungimea conturului pe care acționează forțele de tensiune superficiale. Astfel:

$$\delta L = \sigma l dx = \sigma dS \quad (5.7)$$

*d) Forma generală a expresiei lucrului mecanic*

Se pornește de la discuția efectuată mai sus și se exprimă lucrul mecanic sub forma:

$$\delta L = A da \quad (5.8)$$

În expresia de mai sus  $A$  joacă rolul forței și poartă numele de forță generalizată iar  $a$  este un parametru de poziție care poartă numele de coordonată generalizată. Dacă asupra sistemului acționează mai multe tipuri de forțe lucrul mecanic elementar va fi suma lucrurilor mecanice elementare:

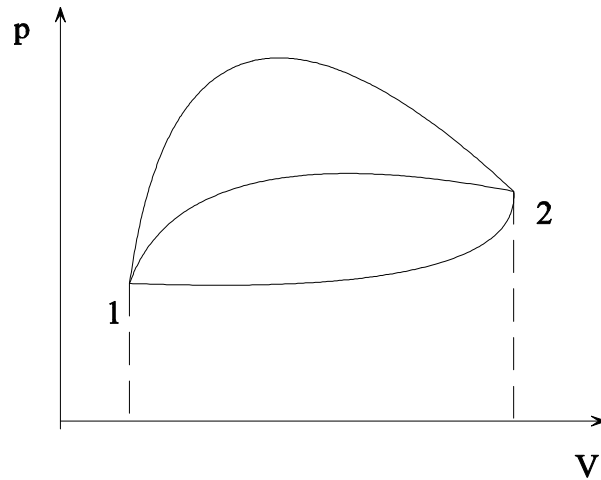


Figura 5.2: Lucrul mecanic în diverse transformări

$$\delta L = \sum_k A_k da_k \quad (5.9)$$

Parametri  $a_k$  - coordonatele generalizate - sunt parametri externi, deoarece ei sunt determinați de acțiunile ce au loc asupra sistemului. Forțele generalizate  $A_k$  depind atât de condițiile impuse din exterior cât și de coordonatele particulelor ce alcătuiesc sistemul. Acestea sunt parametri interni.

Trebuie remarcat că dacă se consideră o transformare între două stări de echilibru lucrul mecanic depinde de modul în care se face această transformare. În cazul unui fluid, stările acestuia se pot reprezenta într-o diagramă  $p, V$ . Într-o astfel de reprezentare lucrul mecanic total  $L = - \int_1^2 p dV$  este egal în valoare absolută cu aria cuprinsă între axa  $OV$  și curba  $p = p(V)$ . Astfel în Fig. 5.2 sunt reprezentate mai multe transformări de la o stare la alta. Se observă că ariile de sub curbele respective sunt diferite ceea ce înseamnă că lucrul mecanic depinde de drum (de tipul de transformare).

Un concept util care va fi folosit foarte mult în continuare este acela de *sistem izolat adiabatic*. Un astfel de sistem nu poate schimba energie cu mediul extern decât prin efectuare de lucru mecanic.

### 5.1.4 Principiul general al termodinamicii

*Un sistem izolat ajunge întotdeauna după un anumit timp într-o stare de echilibru termodinamic și nu poate ieși de la sine din această stare.*

Acesta este principiul general al termodinamicii și se bazează pe nenumărate observații experimentale.

Acest postulat are rolul unui principiu director. El arată sensul în care evoluează procesele de neechilibru și pune în evidență ireversibilitatea lor. Trebuie remarcat că principiul general nu dă nici un fel de informație privitor la durata relaxării pentru atingerea stării finale de echilibru. În plus principiul general arată și limitele de aplicabilitate ale termodinamicii, deoarece în enunțul acestuia se vorbește de sisteme izolate. În astfel de sisteme numărul de particule trebuie să fie foarte mare, dar nu infinit. Menționăm și faptul că termodinamica studiază fenomenele în care fluctuațiile sunt neesențiale. Din punct de vedere al fizicii statistice înseamnă că sistemele respective nu trebuie să conțină un număr foarte mic de particule.

## 5.2 Principiul I al termodinamicii

### 5.2.1 Energia internă a unui sistem termodinamic

Se consideră un sistem termodinamic izolat adiabatic care suferă un proces ciclic. Lucrul mecanic trebuie să fie nul deoarece în caz contrar ar fi posibil crearea unui perpetuum mobile de speța I, adică ar fi posibilă obținerea de lucru mecanic fără ca să existe vreo modificare a sistemului respectiv. Rezultă că lucrul mecanic efectuat de forțele exterioare asupra unui sistem termodinamic depinde doar de starea inițială și finală. Astfel a fost formulat principiul I pentru sistemele izolate adiabatic.

*Există o funcție  $U$  care depinde doar de starea sistemului astfel încât într-o transformare oarecare a sistemului izolat adiabatic între stările  $a$  și  $b$ :*

$$L_{ab} = U_b - U_a \quad (5.10)$$

Lucrul efectuat de un sistem izolat adiabatic nu depinde de drum.

Funcția  $U$  poartă denumirea de energie internă a sistemului. Din relația de mai sus rezultă că  $U$ , energia internă a sistemului, este definită până la o constantă aditivă. Pentru a preciza valoarea acestei constante se alege în

mod arbitrar o anumită stare  $O$  de referință în care energiei  $i$  se atribuie valoarea zero.

Revenind la forma diferențială a primului principiu se poate afirma că pentru un sistem izolat adiabetic:

$$dU = \delta L \quad (5.11)$$

### 5.2.2 Formularea generală a primului principiu al termodinamicii

Formularea restrânsă a primului principiu a permis introducerea funcției de stare numită energie internă a cărei variație în procesele adiabatice este egală cu lucrul mecanic efectuat.

Dacă sistemul nu mai este închis într-un înveliș adiabetic relațiile 5.10 și 5.11 nu mai sunt valabile pentru o transformare oarecare. În acest caz lucrul mecanic depinde nu numai de starea inițială și finală, ci și de stările intermediare. De aceea se introduce mărimea  $Q_{ab}$  prin relația:

$$Q_{ab} = U_b - U_a - L_{ab} \quad (5.12)$$

Această mărime poartă denumirea de cantitate de căldură. Dacă  $Q_{ab} > 0$  se spune că sistemul primește căldură iar dacă  $Q_{ab} < 0$  sistemul cedează căldură. Deoarece în membrul drept al ecuației 5.12 intervine lucrul mecanic, care este o mărime de transformare, rezultă că și căldura depinde de stările intermediare prin care trece sistemul când evoluează între cele două stări. Pentru a înțelege semnificația căldurii se consideră un proces în care lucrul mecanic este nul:  $L_{ab} = 0$ . Atunci:

$$Q_{ab} = U_b - U_a \quad (5.13)$$

Aceasta înseamnă că mărimea  $Q$  (cantitatea de căldură), este acea mărime care determină variația energiei interne fără ca să aibă loc variația parametrilor externi.

Egalitatea 5.12 se scrie sub forma:

$$U_b - U_a = L_{ab} + Q_{ab} \quad (5.14)$$

și se observă că deși fiecare termen din membrul al doilea depinde de stările intermediare, suma lor nu depinde decât de starea inițială și finală. Egalitatea de mai sus constituie forma generală a principiului I.



*Variația energiei interne a unui sistem termodinamic închis este egală cu suma dintre lucrul mecanic primit sau cedat de sistem și căldura elementară cedată sau primită de sistem.*

Sub formă diferențială<sup>1</sup> primul principiu se scrie:

$$dU = \delta L + \delta Q \quad (5.15)$$

Dacă  $Q_{ab} = 0$  atunci din 5.14 obținem:

$$U_b - U_a = L_{ab} \quad (5.16)$$

Aceasta este forma primului principiu în cazul sistemelor izolate adiabatic. Rezultă că sistemele izolate adiabatic nu schimbă căldură cu mediul extern.

Principiul I formulat pentru sisteme închise reprezintă legea conservării energiei. Într-adevăr dacă  $Q_{ab} = 0$  și  $L_{ab} = 0$ ,  $U_b = U_a$  și energia unui sistem izolat se conservă.

### 5.2.3 Temperatura empirică. Principiul zero

#### Contactul termic

Fie două sisteme  $S_1$  și  $S_2$  separate printr-un perete fix și adiabatic și situate într-o încălțiză izolată adiabatic de mediul extern. Sistemul  $S_1$  se găsește într-o stare de echilibru  $E_1$  iar sistemul  $S_2$  se găsește într-o stare de echilibru  $E_2$ . Se înlocuiește peretele adiabatic dintre cele două sisteme cu unul diaterm care permite schimbul de căldură dintre cele două sisteme. Se spune că sistemele sunt în contact termic. În urma acestei operații sistemul  $S = S_1 \cup S_2$  izolat adiabatic de mediul extern se va găsi în general într-o stare de neechilibru termic. După un timp conform principiului fundamental al termodinamicii sistemul  $S$  va ajunge într-o stare de echilibru. Noile stări de echilibru  $E'_1$  și  $E'_2$  ale sistemelor  $S_1$ , respectiv  $S_2$  vor diferi în general de stările inițiale de echilibru.

Există și situații când sistemele se găsesc în astfel de stări încât înlocuirea peretelui adiabatic dintre ele cu unul diaterm nu determină schimbarea stărilor inițiale ale celor două sisteme. În acest caz cele două sisteme se găsesc într-o relație de echilibru termic.

---

<sup>1</sup>Prin convenție se vor nota cu  $d$  respectiv  $\delta$  variațiile unor mărimi care sunt, respectiv nu sunt, diferențiale totale exacte.

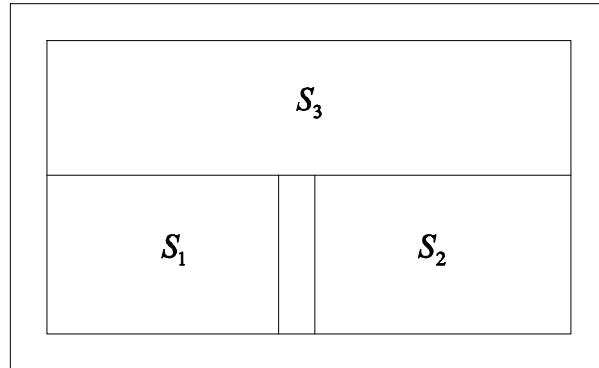


Figura 5.3: Tranzitivitatea echilibrului termic

### Tranzitivitatea echilibrului termic

Fie două sisteme  $S_1$  și  $S_2$  izolate printr-un înveliș adiabetic. Dacă sistemele sunt aduse în contact termic cu un al treilea sistem  $S_3$  (Fig. 5.3) atunci  $S_1$  și  $S_3$  respectiv  $S_2$  și  $S_3$  fie rămân într-o stare de echilibru termic, fie evoluează datorită schimbului termic într-o altă stare de echilibru comună.

Dacă se înlătură învelișul adiabetic dintre  $S_1$  și  $S_2$  și se izolează sistemul  $S_3$  se constată că sistemele  $S_1$  și  $S_2$  sunt în echilibru termic. Prin urmare echilibrul termic este tranzitiv.

Pornindu-se de la proprietatea de tranzitivitate a echilibrului termic se poate împărți mulțimea sistemelor termodinamice în clase de echivalență. Sistemele dintr-o clasă de echivalență puse în contact termic unele cu altele sunt în echilibru termic. Dacă două sisteme din două clase de echivalență diferite sunt puse în contact termic ele nu vor fi în echilibru termic. Fiecărei clase de echivalență  $i$  se poate asocia un parametru. Acest parametru va caracteriza din punct de vedere termic fiecare sistem termodinamic în parte, fiind un parametru intern. El poartă numele de temperatură empirică.

### Principiul zero al termodinamicii

*Temperatura este o funcție de starea de echilibru termodinamic.*

Rezultă că temperatura empirică este un parametru care permite compararea stărilor sistemelor aflate la echilibru.

Din formularea principiului zero al termodinamicii rezultă că starea de echilibru termodinamic este determinată de temperatură și de toți parametri

externi. Astfel se poate da și o altă formulare a principiului zero:

*Toți parametri interni ai sistemului sunt funcții de parametri externi și de temperatură.*

### Ecuatii de stare

Matematic principiul zero al termodinamicii se scrie astfel:

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, \theta) \quad (5.17)$$

unde cu  $\theta$  am notat temperatura empirică.

Energia internă este o funcție de stare a sistemului astfel că:

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, \theta) \quad (5.18)$$

Ecuatiile 5.17 poartă numele de ecuații termice de stare iar ecuația 5.18 poartă numele de ecuație calorică de stare.

Ecuatiile termice de stare și ecuația calorică de stare se obțin fie prin metode experimentale fie prin metodele fizicii statistice.

De exemplu în cazul gazului ideal ecuația termică de stare poartă numele de ecuația Clapeyron-Mendeleev și are forma:

$$pV = \nu RT$$

Ecuatia calorică de stare este:

$$U = \nu C_V T + U_0$$

În relațiile de mai sus  $\nu$  este numărul de kmoli, iar  $C_V$  este căldura molară la volum constant.

## 5.3 Principiul al II-lea al termodinamicii

### 5.3.1 Diverse formulări ale principiului al II - lea

Primul principiu al termodinamicii introduce mărimea de stare numită energie internă, mărime ce nu variază în absența acțiunilor exterioare. Astfel într-o transformare ciclică variația energiei interne este nulă astfel că:

$$L + Q = 0 \quad (5.19)$$

Această ecuație specifică posibilitatea de a transforma lucrul mecanic în căldură și invers, fără a preciza condițiile fizice în care acest fapt este posibil. Pot exista trei situații:

- a)  $L = 0$       $Q = 0$
- b)  $L < 0$       $Q > 0$
- c)  $L > 0$       $Q < 0$

Când este realizat cazul al doilea spunem că sistemul funcționează ca o mașină termică în sensul că primește căldură din exterior și furnizează lucru mecanic. Analizând funcționarea mașinilor termice, Sadi Carnot a ajuns la concluzia că ele nu pot funcționa dacă preiau căldură de la o singură sursă cu o temperatură dată. Pe baza acestor observații Clausius a formulat principiul al doilea sub forma:

*Este imposibil de a realiza o transformare al cărui unic rezultat să fie transferarea căldurii de la o sursă cu temperatură dată la un corp cu o temperatură mai ridicată.*

sau

*Trecerea căldurii de la un corp rece la unul mai cald are loc întotdeauna cu modificarea simultană a sistemului și mediului extern.*

O altă formulare a fost dată de Kelvin:

*Este imposibil de realizat o transformare al cărui unic rezultat să fie o transformare în lucru mecanic a căldurii luată de la o sursă cu o temperatură constantă.*

Din examinarea datelor experimentale Planck a ajuns la concluzia că:

*Este imposibil de construit o mașină termică care să producă lucrul mecanic luând căldura de la o singură sursă de căldură.*

Această formulare arată imposibilitatea unui perpetuum mobile de speța a II-a.

Dacă se consideră o transformare ciclică și monoteră (în care sistemul este în contact termic cu o singură sursă de căldură) atunci din variantele (a), (b) și (c) se exclude varianta (b). Se observă că varianta (c) nu este exclusă ceea ce arată posibilitatea transformării integrale a lucrului mecanic în căldură. Situația (a) o întâlnim în cazul unei transformări ciclice monoterme reversibile. Astfel conform principiului al II - lea dacă transformarea are loc într-un sens  $L \geq 0$  și  $Q \leq 0$ . În cazul transformării inverse  $L' = -L$  și  $L' \geq 0$  adică  $-L \geq 0$ . Rezultă că  $L = 0$ . Atunci și  $Q = 0$ .

Putem afirma că într-o transformare ciclică monotermă și reversibilă sistemul nu schimbă cu mediul exteriorul nici căldură nici lucru mecanic.

Formularea cea mai generală a principiului II a fost dată de Carathéodory:

*În vecinătatea unei stări de echilibru a unui sistem termodinamic omogen există stări care nu pot fi atinse prin procese adiabatic reversibile.*

### 5.3.2 Fundamentele matematice ale principiului al II-lea

Se numește o formă Pfaff o expresie de forma:

$$\delta\Pi = \sum_{i=1}^n X_i dx_i \quad (5.20)$$

În expresia de mai sus  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  sunt variabile independente iar  $(X_1, X_2, \dots, X_n)$  sunt funcții de variabilele independente.

O formă Pfaff se numește olonomă dacă admite un factor integrant, adică dacă există o funcție  $\mu = \mu(x_1, x_2, \dots, x_n)$  astfel încât:

$$d\Phi = \mu\delta\Pi \quad (5.21)$$

să fie o diferențială totală exactă.

O formă Pfaff care nu admite un factor integrant se numește neolonomă. Ecuația Pfaff este ecuația satisfăcută de către forma Pfaff:

$$\delta\Pi = 0 \quad (5.22)$$

În cazul formelor olonome, ecuația devine:

$$d\Phi = \mu\delta\Pi = 0 \quad (5.23)$$

care are ca integrală primă  $\Phi = C = \text{const}$ . Rezultă că integralele prime ale unei forme Pfaff olonome sunt date sub forma unei familii de suprafețe ce depind de un parametru  $C$ . Dacă forma Pfaff depinde de  $m$  variabile, integralele prime vor fi hipersuprafețe situate în spațiul  $R^m$ . Trebuie remarcat că hipersuprafețele respective nu se intersectează adică nu există nici un drum de la o hipersuprafață la alta pentru care  $d\Pi = 0$  (Fig. 5.4).

Aceasta înseamnă că hipersuprafețele, soluții ale ecuației Pfaff nu se intersectează fiind disjuncte. În plus se demonstrează că dacă  $\mu$  este un factor

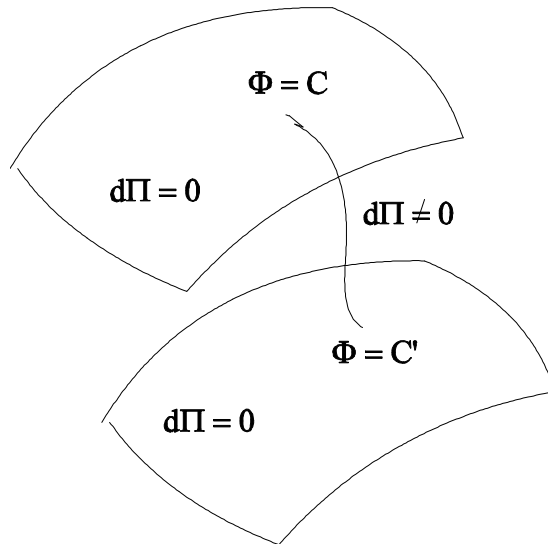


Figura 5.4: Hipersuprafețe în spațiul  $m$  dimensional ca integrale ale unei forme Pfaff olonome

integrant, atunci și  $\mu G(\Phi)$  unde  $G$  este o funcție arbitrară de integrala primă  $\Phi$  a funcției Pfaff este factor integrant.

Conform principiului al doilea sub forma dată de Carathéodory, în vecinătatea unei stări de echilibru există stări care sunt inaccesibile printr-un proces adiabatic reversibil. Să considerăm un sistem izolat adiabatic care este caracterizat de un număr de parametri externi  $a_1, a_2, \dots, a_n$  și temperatura empirică  $\theta$ . Fie  $\sum^I$  o stare de echilibru. Variind coordonatele se pot efectua o mulțime de procese izentropice care trec prin stări de echilibru diferite și care generează în spațiul stărilor (spațiul stărilor este un spațiu cu axele  $a_1, a_2, \dots, a_n$  și  $\theta$ ) o suprafață izentropă<sup>2</sup>. În vecinătatea stării  $\sum^I$  sistemului există o mulțime de stări de echilibru care nu pot fi atinse prin transformări izentropice. Atunci pentru a atinge astfel de stări eliminăm învelișul adiabatic lăsând sistemul să evolueze către o astfel de stare. În acest caz  $\delta Q \neq 0$ . Se reface din nou învelișul adiabatic după ce sistemul a ajuns într-o astfel de stare și se variază din nou parametri sistemului în mod reversibil. Se va genera o nouă suprafață izentropă. Se generează o mulțime de suprafețe izentropice care nu se intersectează una cu alta. Cum în transformările de pe

<sup>2</sup>Procesul izentrop este procesul adiabatic reversibil.

o suprafață izentropă  $\delta Q = 0$  iar pentru transformările dintre două suprafețe  $\delta Q \neq 0$  rezultă că forma diferențială  $\delta Q$ , care nu este o diferențială totală exactă, este o formă olonomă.

### 5.3.3 Entropia empirică

Căldura elementară  $\delta Q$  fiind o formă Pfaff olonomă admite un factor integrant  $\xi$ . Expresia:

$$d\Phi = \xi \delta Q \quad (5.24)$$

este o diferențială totală exactă ale cărei integrale prime  $\Phi = C$  reprezintă o familie de hipersuprafețe caracterizate de parametrul  $C$ . Pe fiecare hipersuprafață este satisfăcută ecuația Pfaff  $\delta\Phi = 0$ . Suprafețele  $\Phi = C$  sunt chiar suprafețele izentropice. Deoarece mărimea  $\Phi$  este o diferențială totală exactă ea este o mărime de stare și caracterizează starea unui sistem din punct de vedere al izentropiei. Ea poartă numele de *entropie empirică*.

### 5.3.4 Entropia și temperatura absolută

Pentru a simplifica considerațiile care vor fi făcute se consideră un sistem simplu, coordonata generalizată fiind  $V$  iar forța generalizată  $-p$ . Sistemul se consideră într-o stare în care temperatura empirică este  $\theta$ . Vom diviza acest sistem în două subsisteme  $S_1$  și  $S_2$  primul ocupând volumul  $V_1$  iar cel de-al doilea volumul  $V_2$ .

Se presupune că sistemului inițial  $i$  se transferă o cantitate de căldură  $\delta Q$  printr-un proces reversibil. Cantitatea de căldură se repartizează celor două subsisteme astfel:

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 \quad (5.25)$$

unde  $\delta Q_1$  este cantitatea de căldură ce revine primului sistem, iar  $\delta Q_2$  este cantitatea de căldură care revine celui de-al doilea sistem.

Cum căldurile elementare sunt forme Pfaff olonome pentru fiecare dintre acestea există câte un factor integrant. Astfel putem scrie:

$$d\Phi_1 = \xi_1(V_1, \theta) \delta Q_1 \quad (5.26)$$

$$d\Phi_2 = \xi_2(V_2, \theta) \delta Q_2 \quad (5.27)$$

$$d\Phi = \xi (V_1, V_2, \theta) \delta Q \quad (5.28)$$

Atunci relația 5.25 devine:

$$d\Phi = \frac{\xi}{\xi_1} d\Phi_1 + \frac{\xi}{\xi_2} d\Phi_2 \quad (5.29)$$

Entropiile empirice  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  și  $\Phi$  sunt funcții de stare, care la echilibru depind doar de coordonata generalizată (în cazul nostru de volum) și de temperatura empirică. Astfel:

$$\begin{cases} \Phi_1 = \Phi_1 (V_1, \theta) \\ \Phi_2 = \Phi_2 (V_2, \theta) \\ \Phi = \Phi (V_1, V_2, \theta) \end{cases} \quad (5.30)$$

Dacă se consideră primele două ecuații se pot exprima volumele în funcție de entropie

$$\begin{cases} V_1 = V_1 (\Phi_1, \theta) \\ V_2 = V_2 (\Phi_2, \theta) \end{cases} \quad (5.31)$$

ceea ce înseamnă că factorii integranți sunt de forma:

$$\begin{cases} \xi_1 = \xi_1 (\Phi_1, \theta) \\ \xi_2 = \xi_2 (\Phi_2, \theta) \\ \xi = \xi (\Phi_1, \Phi_2, \theta) \end{cases} \quad (5.32)$$

Rezultă că entropia empirică a sistemului se poate exprima tinând cont de relațiile 5.30 și 5.31 astfel:

$$\Phi = \Phi (\Phi_1, \Phi_2, \theta) \quad (5.33)$$

Atunci:

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial \Phi_1} d\Phi_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial \Phi_2} d\Phi_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} d\theta \quad (5.34)$$

Prin identificarea expresiilor 5.29 și 5.34 se obține:

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial \Phi_1} \right)_{\Phi_2} = \frac{\xi}{\xi_1} \quad (5.35)$$



$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\Phi_2}\right)_{\Phi_1} = \frac{\xi}{\xi_2} \quad (5.36)$$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\theta}\right)_{\Phi_2, \Phi_2} = 0 \quad (5.37)$$

Se observă că:

$$\frac{\partial}{\partial\theta} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\Phi_i}\right) = \frac{\partial}{\partial\Phi_i} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\theta}\right) = 0 \quad (5.38)$$

unde  $i = 1, 2$

Atunci ținând cont de 5.35 rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial\theta} \left(\frac{\xi_1}{\xi}\right) = \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\frac{\xi_2}{\xi}\right) = 0 \quad (5.39)$$

Rezultă că rapoartele factorilor integranți nu depind explicit de temperatura empirică  $\theta$ . Aceasta se poate întâmpla în cazul în care aceștia se exprimă ca un produs de două funcții, una depinzând de temperatura empirică (și care este aceeași pentru oricare din factorii integranți) și cealaltă de entropia empirică.

$$\begin{cases} \xi_1 = \beta(\theta) \varphi_1(\Phi_1) \\ \xi_2 = \beta(\theta) \varphi_2(\Phi_2) \\ \xi = \beta(\theta) \varphi(\Phi) \end{cases} \quad (5.40)$$

Rezultă:

$$\beta(\theta) = \frac{\xi_1}{\varphi_1(\Phi_1)} = \frac{\xi_2}{\varphi_2(\Phi_2)} = \frac{\xi}{\varphi(\Phi)} \quad (5.41)$$

Dacă cele două sisteme, indiferent de modul în care sunt alese, se află la echilibru la temperatura empirică  $\theta$ , se poate defini funcția  $\beta = \beta(\theta)$  independentă de sistemul considerat.

Cum  $\xi_i$  sunt factorii integranți iar  $\varphi_i$  sunt funcții de entropiile empirice  $\Phi_i$  atunci și rapoartele  $\frac{\xi_i}{\varphi_i}$  sunt factori integranți ai căldurii indiferent de forma funcțiilor  $\varphi_i$ . Rezultă că  $\beta(\theta)$  este un factor integrant al căldurilor primite de subsistemele  $S_1$  și  $S_2$  și sistemul  $S$ . În concluzie indiferent de mărimea și natura sistemului aflat la temperatura  $\theta$ , pentru cantitatea de căldură primită există același factor integrant. Rezultă că expresia:

$$\beta(\theta) \delta Q$$

este diferențială totală exactă, iar entropia care corespunde acestui factor integrant privilegiat este o entropie privilegiată. Se poate presupune:

$$\beta(\theta) = \frac{1}{T(\theta)} \quad (5.42)$$

unde  $T$  poartă denumirea de temperatură absolută.

Atât temperatura  $T$  cât și entropia privilegiată care se notează cu  $S$ , se numesc absolute deoarece ele au fost definite în mod absolut, fără a se face vreo referire la vreo proprietate specifică a sistemelor respective.

Se poate scrie:

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q \quad (5.43)$$

Astfel se poate formula principiul al doilea:

*Există o funcție de stare numită entropie care pentru procesele reversibile satisface relația 5.43.*

Din cele discutate anterior rezultă următoarele proprietăți ale entropiei:

a) Entropia este o funcție de stare,  $dS$  este o formă diferențială totală exactă. Atunci pentru o transformare ciclică

$$\oint dS = 0 \quad (5.44)$$

indiferent de reversibilitatea sau ireversibilitatea procesului respectiv.

b) Pentru o stare arbitrară entropia este definită până la o constantă aditivă; între două stări însă variația entropiei este bine definită:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (5.45)$$

c) Entropia este o funcție aditivă.

Dacă se divide un sistem  $S$  într-o serie de subsisteme  $S_1$ ,  $S_2$ , ...,  $S_n$  atunci:

$$\delta Q = \sum_{k=1}^n \delta Q_k \quad (5.46)$$

și

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \sum_{k=1}^n \frac{\delta Q_k}{T} = \sum_{k=1}^n dS_k \quad (5.47)$$

### 5.3.5 Principiul al II - lea pentru procesele ireversibile

Un mare număr de experiențe au arătat că în cazul proceselor ireversibile (așa cum sunt procesele reale) entropia variază chiar și în cazul când sistemul nu schimbă căldură cu mediul extern. Această variație a entropiei, datorită ireversibilității este întotdeauna pozitivă.

Se consideră un singur exemplu: destinderea adiabatică în vid a unui gaz ideal.

Fie două recipiente izolate adiabatic de mediul exterior. Într-unul din ele se află un gaz iar celălalt este vidat. Gazul se află în recipientul de volum  $V_1$  la presiunea  $p_1$  și temperatura  $T_1$ . Recipientul vidat are volumul  $V_2$ . Cele două recipiente comunică între ele printr-un robinet. Se deschide robinetul astfel încât gazul va ocupa și recipientul de volum  $V_2$ . Procesul este un proces necuasistatic (deoarece se produce într-un timp scurt iar stările intermediare nu sunt stări de echilibru) și ireversibil (gazul nu se comprimă de la sine în  $V_1$ ).

Procesul are loc fără schimb de căldură ( $Q = 0$ ) iar lucrul mecanic este nul deoarece destinderea este liberă. Atunci  $\Delta U = Q + L = 0$  și cum  $\Delta U = C_V \Delta T$  atunci  $\Delta T = 0$ . Procesul este și izoterm. Se ține cont că entropia este o funcție de stare și se calculează variația de entropie considerând un proces cuasistatic reversibil izoterm în care gazul se destinde de la volumul  $V_1$  la volumul  $V_2 + V_1$ . Într-un proces izoterm:

$$\delta Q = -\delta L = p dV = \frac{\nu RT}{V} dV$$

unde  $\nu$  este numărul de kmoli.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\nu R}{V} dV$$

Rezultă:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{\nu R}{V} dV = \nu R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0$$

Aceiași variație de entropie poate fi atribuită și procesului ireversibil între aceleași două stări. În procesul reversibil creșterea entropiei are loc datorită unui aport de căldură pe când în procesul ireversibil creșterea entropiei are loc fără aport de căldură. În acest ultim caz creșterea de entropie se datorește ireversibilității procesului. Atunci în cazul proceselor ireversibile se poate formula principiul al II-lea astfel:

$$dS = d_i S > 0 \quad (5.48)$$

unde indicele  $i$  se referă la ireversibilitatea procesului.

Dacă sistemul nu este izolat adiabatic atunci entropia variază și datorită schimbului de căldură:

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (5.49)$$

Temperatura  $T$  nu este întotdeauna temperatura sistemului (deoarece pentru stările de neechilibru prin care trece sistemul în cursul unui proces ireversibil temperatura nici nu se poate defini). Temperatura  $T$  este temperatura termostatului cu care sistemul este în contact termic și cu care schimbă căldură.

Atunci variația totală a entropiei este:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (5.50)$$

sau

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + d_i S$$

Atunci:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (5.51)$$

unde  $\delta Q$  este cantitatea de căldură schimbată de sistem în procesul ireversibil.

### 5.3.6 Egalitatea lui Clausius. Ecuația fundamentală a termodinamicii

Se consideră o transformare ciclică reversibilă. Deoarece entropia este o funcție de stare variația ei este nulă.

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5.52)$$

Egalitatea de mai sus poartă numele de *egalitatea lui Clausius*. Trebuie remarcat că dacă într-un proces ciclic oarecare este adevărată ecuația de mai sus procesul este reversibil. Pentru a deduce ecuația fundamentală a termodinamicii se pornește de la principiul întâi.

$$dU = \delta Q + \delta L \quad (5.53)$$

unde:

$$\delta L = \sum_{i=1}^n A_i da_i$$

Atunci:

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^n A_i da_i \quad (5.54)$$

### 5.3.7 Inegalitatea lui Clausius. Inecuația fundamentală a termodinamicii

În cazul unui proces ciclic ireversibil avem:

$$\oint dS > \oint \frac{\delta Q}{T} \quad (5.55)$$

Cum  $\oint dS = 0$  rezultă:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (5.56)$$

Relația 5.56 poartă numele de *inegalitatea lui Clausius*. O consecință a acesteia este faptul că într-o incintă izolată adiabatic nu se poate desfășura un proces ciclic ireversibil. Deoarece procesul este ciclic ar trebui ca  $\oint dS = 0$ . Cum procesul este ireversibil ar trebui ca  $\oint dS = \oint d_i S > 0$  ceea ce duce la o contradicție.

Deoarece

$$TdS > \delta Q$$

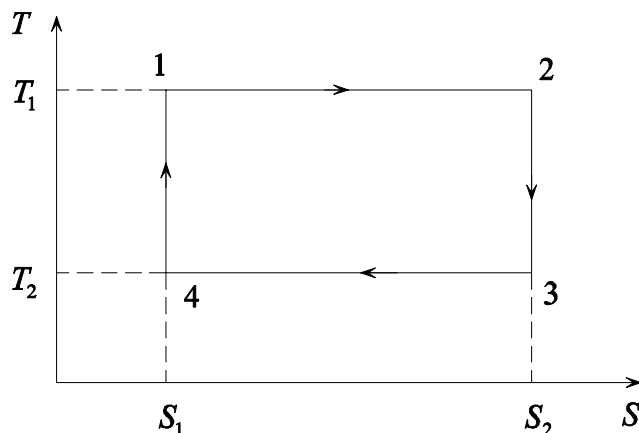


Figura 5.5: Ciclul Carnot

iar

$$\delta Q = dU - \delta L$$

atunci:

$$TdS > dU - \delta L \quad (5.57)$$

Această inegalitate pentru procesele ireversibile poate fi exprimată în cazul cel mai general care include și procesele reversibile astfel:

$$TdS \geq dU - \delta L \quad (5.58)$$

### 5.3.8 Ciclul Carnot reversibil

Ciclul Carnot constă din două procese izoterme și două procese adiabatice (Fig. 5.5). Notăm cu  $\mathcal{L} = -L$  - lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului extern.

Procesul 1-2 este o destindere izotermă în care sistemul primește căldura  $Q_1 > 0$  și efectuează lucru mecanic asupra mediului ( $\mathcal{L} = -L < 0$ ).

Procesul 2-3 este o destindere adiabatică ( $Q = 0$ ,  $S = \text{const}$ ). Sistemul efectuează lucru mecanic.

Procesul 3-4 este o comprimare izotermă (sistemul cedează căldură iar asupra lui mediul efectuează lucru mecanic).

Procesul 4-1 este o comprimare adiabatică în care mediul extern efectuează lucru mecanic asupra sistemului.

Pentru întreg ciclul (ținând cont de egalitatea lui Clausius) se obține:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} \quad (5.59)$$

Pentru cele două transformări adiabatice (în care căldura schimbată cu mediul este nulă):

$$\int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Pentru transformarea izotermă 1-2:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1}$$

Pentru transformarea izotermă 3-4:

$$\int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Pe întreg ciclul se obține:

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \quad (5.60)$$

sau:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \quad (5.61)$$

Cu  $T_1$  și  $T_2$  am notat temperaturile implicate în cele două transformări. Acestea sunt de fapt temperaturile celor două surse de căldură cu care sistemul este în contact.

Cum  $Q_1 > 0$  și  $Q_2 < 0$  iar  $\Delta U = 0$  atunci lucrul mecanic efectuat de sistem în cursul întregului ciclu este:

$$\mathcal{L} = -L = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| \quad (5.62)$$

Atunci randamentul ciclului Carnot este:

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (5.63)$$

Din această expresie rezultă că randamentul ciclului Carnot depinde numai de temperaturile celor două surse de căldură care determină temperaturile celor două procese izoterme și este independent de natura sistemului care-l efectuează.

În cazul ciclului Carnot ireversibil se pornește de la inegalitatea lui Clausius. Se ajunge, după un raționament asemănător cu cel de mai sus, la concluzia că:

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} < 0 \quad (5.64)$$

Atunci randamentul ciclului ireversibil rezultă a fi mai mic decât în cazul ciclului reversibil:

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5.65)$$

## 5.4 Aplicații ale principiului I

### 5.4.1 Capacități calorice și călduri latente

Conform principiului I al termodinamicii:

$$dU = \delta Q + \sum_k A_k da_k \quad (5.66)$$

În expresia de mai sus energia internă  $U$  și parametri de forță  $A_k$  depind de temperatură și de parametri externi.

Deoarece energia internă este o funcție de stare ea este o diferențială totală.

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_k} dT + \sum_k \left( \frac{\partial U}{\partial a_k} \right)_{T, a_{j \neq k}} da_k \quad (5.67)$$

Din relațiile 5.66 și 5.67 se obține:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_k} dT + \sum_k \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_k} \right)_{T, a_{j \neq k}} - A_k \right] da_k \quad (5.68)$$

Se vor discuta următoarele cazuri:

a) *temperatura este constantă*



Atunci:

$$\delta Q = \sum_k \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_k} \right)_{T, a_j \neq k} - A_k \right] da_k \quad (5.69)$$

Mărimile:

$$\lambda_k = \left( \frac{\partial U}{\partial a_k} \right)_{T, a_j \neq k} - A_k \quad (5.70)$$

sunt căldurile latente asociate coordonatelor generalizate  $a_k$ . Aceste mărimi se utilizează pentru a calcula cantitatea de căldură schimbată de sistem cu mediul extern când sistemul își modifică un parametru de poziție fără ca el să-și modifice temperatura.

b) *parametri externi sunt constanți*

Deoarece  $da_i = 0$ :

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_k} dT \quad (5.71)$$

Se definește capacitatea calorică când coordonatele generalizate sunt constante prin relația:

$$C_{a_k} = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_{a_k} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_k} \quad (5.72)$$

Se pot defini căldurile molare la parametri externi constanți:

$$C_{\mu, \{a_k\}} = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_{a_k} = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_k} \quad (5.73)$$

### 5.4.2 Entalpia

Dacă se alege ca parametri independenți temperatura și parametri de forță pornind de la expresia primului principiu al termodinamicii (5.66) se poate scrie:

$$\delta Q = dU - \sum_k A_k da_k = d \left( U - \sum_k A_k a_k \right) + \sum_k a_k dA_k \quad (5.74)$$

Mărimea

$$H = U - \sum_k A_k a_k \quad (5.75)$$

se numește *entalpie*. Aceasta este o funcție de temperatură și de parametri de forță  $H(T, A_k)$ . Ea este o diferențială totală exactă.

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{A_k} dT + \sum_k \left( \frac{\partial H}{\partial A_k} \right)_{T, A_{i \neq k}} dA_k \quad (5.76)$$

Atunci:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{A_k} dT + \sum_k \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial A_k} \right)_{T, A_{i \neq k}} + a_k \right] dA_k \quad (5.77)$$

Astfel se poate defini capacitatea calorică a sistemului la parametri de forță constanți:

$$C_{A_k} = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_{A_k} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{A_k} \quad (5.78)$$

și căldura molară la parametri de forță constanți :

$$C_{\mu, \{A_k\}} = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{A_k} \quad (5.79)$$

Se pot defini și căldurile latente asociate parametrilor de forță  $A_k$ :

$$\Lambda_k = \left( \frac{\delta Q}{\partial A_k} \right)_{T, A_{i \neq k}} = \left( \frac{\partial H}{\partial A_k} \right)_{T, A_{i \neq k}} + a_k \quad (5.80)$$

Ele caracterizează schimburile de căldură dintre sistem și mediu atunci când un parametru de forță variază iar temperatura este constantă.

Dacă parametri de forță sunt constanți ( $dA_k = 0$ ) din relația 5.74 rezultă că:

$$\delta Q = dH \quad (5.81)$$

### 5.4.3 Aplicații în cazul fluidelor

O importantă particularizare o prezintă fluidele pentru care forța generalizată este  $A = -p$  iar coordonata generalizată  $a = V$ . Aceasta înseamnă că energia internă și presiunea pot fi exprimate în funcție de volum și temperatură:

$$U = (V, T) \quad (5.82)$$

$$p = p(V, T) \quad (5.83)$$

În acest caz:

$$\begin{aligned} \delta Q = dU - \delta L &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV \\ \delta Q &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \end{aligned} \quad (5.84)$$

Se definește capacitatea calorică a sistemului la volum constant:

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (5.85)$$

și căldura latentă asociată volumului:

$$\lambda = \left( \frac{\delta Q}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \quad (5.86)$$

Astfel pentru expresia căldurii schimbate de sistem cu mediul extern se obține:

$$\delta Q = C_V dT + \lambda dV \quad (5.87)$$

Dacă se consideră ca parametri independenți temperatura și presiunea

$$\delta Q = dU + p dV = dU + d(pV) - V dp \quad (5.88)$$

$$\delta Q = d(U + pV) - V dp \quad (5.89)$$

Cum:

$$H = U + pV \quad (5.90)$$

relația 5.89 se mai poate scrie:

$$\delta Q = dH - V dp \quad (5.91)$$

Deoarece:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (5.92)$$

relația 5.91 devine:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp \quad (5.93)$$

Astfel capacitatea calorică la presiune constantă este:

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5.94)$$

iar căldura latentă asociată presiunii este:

$$\Lambda_p = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \quad (5.95)$$

### Cazul gazului ideal

Prin gaz ideal se înțelege un gaz a cărui energie internă nu depinde decât de temperatură (în afară de masă).

$$U = U(T) \quad (5.96)$$

În cazul gazului ideal pentru o cantitate egală cu un kmol ecuația de stare este:

$$pV = RT \quad (5.97)$$

În acest caz:

$$\delta Q = dU + p dV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + p dV = C_{\mu V} dT + p dV \quad (5.98)$$

Se utilizează notația  $C_{\mu V}$  pentru a specifica faptul că este vorba de căldura molară la volum constant.

Deoarece  $H = U + pV = U + RT$  se observă că entalpia este în acest caz o funcție numai de temperatură. Atunci:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (5.99)$$

iar relația 5.93 devine:

$$\delta Q = C_{\mu p} dT - V dp \quad (5.100)$$

Din relația 5.98 rezultă:

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = C_{\mu V} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.101)$$

Din (5.101) rezultă relația lui Robert Mayer

$$C_{\mu p} = C_{\mu V} + p \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{p}\right) = C_{\mu V} + R \quad (5.102)$$

#### 5.4.4 Procese cuasistatice reversibile fundamentale

Discuția acestor procese va fi limitată la cazul unui fluid și se vor particulariza rezultatele obținute pentru gazul ideal.

##### Procesul politrop

Procesul politrop este procesul în care capacitatea calorică este constantă.

Atunci cantitatea de căldură schimbată cu mediul în cazul unui proces infinitezimal se poate scrie:

$$\delta Q = C dT$$

Cum:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

Atunci:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}$$

astfel încât:

$$C = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT} \quad (5.103)$$

În cazul în care  $p = \text{const}$  ecuația de mai sus devine:

$$C_p = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.104)$$

Din relația 5.103 rezultă:

$$C - C_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}$$

iar din 5.104

$$C_p - C_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Se face raportul ultimelor două relații și se obține:

$$\frac{C - C_V}{C_p - C_V} = \frac{dV}{dT} \frac{1}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}$$

de unde rezultă:

$$dT + \left( \frac{C_p - C_V}{C_V - C} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0 \quad (5.105)$$

Deoarece  $T = T(p, V)$

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (5.106)$$

relația 5.105 devine:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{C_p - C_V}{C_V - C} + 1 \right) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0 \quad (5.107)$$

sau:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{C_p - C}{C_V - C}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0 \quad (5.108)$$

Notăm:

$$n = \frac{C_p - C}{C_V - C} \quad (5.109)$$

Acest raport poartă numele de indice politropic. Atunci ecuația 5.108 se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + n \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0 \quad (5.110)$$

În cazul gazului perfect pentru 1 kmol de gaz se aplică ecuația de stare dată de 5.97 și rezultă:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V}{R} \quad (5.111)$$

De asemenea

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{R} \quad (5.112)$$

Atunci relația 5.110 devine:

$$\frac{dp}{p} + n \frac{dV}{V} = 0 \quad (5.113)$$

Prin integrare se obține ecuația transformării politrope:

$$pV^n = \text{const} \quad (5.114)$$

Din relația 5.109 se poate exprima capacitatea calorică a procesului politrop în funcție de  $n$ :

$$C = \frac{n - \gamma}{n - 1} C_V \quad (5.115)$$

Lucrul mecanic în procesele politrope se poate calcula pornind de la ecuația acestuia. Considerând că sistemul evoluează din starea 1 în starea 2:

$$pV^n = p_1 V_1^n = p_2 V_2^n \quad (5.116)$$

Atunci:

$$L = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^n}{V^n} dV = \frac{p_1 V_1^n (V_2^{-n+1} - V_1^{-n+1})}{n-1} \quad (5.117)$$

$$L = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{n-1} = \frac{\nu RT_2 - \nu RT_1}{n-1} \quad (5.118)$$

### Procesele izentropice

Procesele izentropice sunt procesele adiabatice reversibile. În aceste procese capacitatea calorică este nulă deoarece ele se desfășoară fără schimb de căldură. Atunci din relația 5.109 se obține:

$$n = \frac{C_p}{C_V} = \gamma \quad (5.119)$$

Ecuția procesului pentru gazul ideal este:

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (5.120)$$

Lucrul mecanic se calculează ca în cazul procesului politrop. Din acest motiv expresia acestuia este analoagă cu cea a procesului politrop în care  $n$  se înlocuiește cu  $\gamma$ . Raportul  $C_p/C_V$  numit exponent adiabetic are valoarea 5/3 pentru gazele monoatomice.

### Procese izoterme

Acestea sunt procesele în care  $T = \text{const}$ , ( $dT = 0$ ); rezultă  $C = \infty$ . În ceea ce privește indicele politropic trebuie remarcat că din ecuația proceselor izoterme:

$$pV = \text{const} \quad (5.121)$$

rezultă  $n = 1$ .

Se aplică primul principiu și se ține seama că  $dU = 0$ ; rezultă:

$$\delta Q = -\delta L$$

Lucrul mecanic în acest proces este:



$$L = - \int_1^2 p dV = - \int_1^2 \nu RT \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_1}{V_2} = \nu RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.122)$$

### Procese izobare

Acestea sunt procesele în care presiunea este constantă. Rezultă  $n = 0$ .

### Procele izocore

Acestea sunt procesele în care  $V = \text{const.}$  Dacă nu există altă coordonată generalizată în afară de volum, lucrul mecanic este nul; astfel  $dU = \delta Q$  iar indicele politropic este

$$n = \frac{C_p - C}{C_V - C} = \infty \quad (5.123)$$

deoarece  $C = C_V$ .

## 5.5 Funcții caracteristice

### 5.5.1 Funcții caracteristice

Se numește funcție caracteristică o funcție cu ajutorul căreia se poate determina starea de echilibru a sistemului termodinamic.

Referindu-ne la stările de echilibru acestea sunt bine determinate dacă se cunosc valorile pe care le iau parametri externi (coordonatele generalizate) și temperatura. Ecuatiile caracteristice ale sistemului ?? și ?? dau parametri de forță și energia internă în funcție de temperatură și parametri externi.

Totuși o astfel de reprezentare nu este suficientă deoarece de multe ori ca variabile independente pot să intervină și parametri de forță. Acest lucru trebuie luat în considerare căci anumite procese termodinamice se desfășoară în condiții în care sistemul este în contact cu anumite rezervoare care fac ca anumiți parametri intensivi să fie menținuți constanți (temperatura, presiunea).

### Energia internă

Din ecuația fundamentală a termodinamicii (5.54) rezultă că energia internă poate fi exprimată în funcție de entropie și coordonatele generalizate ale sistemului:

$$U = U(S, a_k) \quad (5.124)$$

Ecuația 5.124 poartă numele de ecuație fundamentală energetică. Diferențind rezultă:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a_i} dS + \sum_k \left( \frac{\partial U}{\partial a_k} \right)_{a_i \neq k, S} da_k \quad (5.125)$$

Se identifică expresiile 5.54 și 5.125 și rezultă:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a_i} \quad (5.126)$$

$$A_k = \left( \frac{\partial U}{\partial a_k} \right)_{a_i \neq k, S} \quad (5.127)$$

Folosirea funcției  $U$  ca funcție caracteristică este incomodă deoarece pentru a scrie o relație de forma 5.124 este necesar să se cunoască dependența lui  $U$  de  $S$ , entropia fiind o mărime ce nu poate fi măsurată direct.

### Entropia

Din egalitatea fundamentală a termodinamicii rezultă:

$$dS = \frac{dU - \sum_k A_k da_k}{T} \quad (5.128)$$

Ecuația 5.128 sugerează alegerea variabilelor  $U$  și  $a_k$  ca variabile independente pentru precizarea stărilor de echilibru. Atunci:

$$S = S(U, a_1, a_2, \dots, a_n) \quad (5.129)$$

Ecuația 5.129 poartă numele de ecuație fundamentală entropică.

Astfel:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{a_i} dU + \sum_k \left( \frac{\partial S}{\partial a_k} \right)_{a_i \neq k, U} da_k \quad (5.130)$$

Se compară expresia 5.128 cu 5.130 și rezultă:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{a_k} \quad (5.131)$$

$$-\frac{A_k}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial a_k} \right)_{a_{i \neq k}, U} \quad (5.132)$$

Prima relație este ecuația calorică de stare, iar relațiile 5.132 reprezintă ecuațiile termice de stare.

### Energia liberă

Pentru a avea ca variabile independente temperatura și coordonatele generalizate se introduce funcția caracteristică denumită energie liberă.

$$F = U - TS \quad (5.133)$$

Rezultă:

$$dF = -SdT + \sum_k A_k da_k \quad (5.134)$$

Cum

$$F = F(T, a_1, a_2, \dots, a_n) \quad (5.135)$$

Se diferențiază

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_k \left( \frac{\partial F}{\partial a_k} \right)_{T, a_{i \neq k}} da_k \quad (5.136)$$

și se identifică coeficienții diferențialelor din 5.134 și 5.136:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a_i} \quad (5.137)$$

$$A_k = \left( \frac{\partial F}{\partial a_k} \right)_{T, a_{i \neq k}} \quad (5.138)$$

În plus se observă că:

$$U = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a_i} \quad (5.139)$$

Relația 5.139 este cunoscută sub denumirea de ecuația lui Gibbs-Helmholtz.

### Entalpia

Dacă se aleg ca parametri independenți entropia și parametri de forță, entalpia este dată de expresia:

$$H = U - \sum_k A_k a_k \quad (5.140)$$

Atunci:

$$dH = TdS - \sum_k a_k dA_k \quad (5.141)$$

Deoarece  $H = H(S, A_k)$ :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{A_i} dS + \sum_k \left( \frac{\partial H}{\partial A_k} \right)_{S, A_{i \neq k}} dA_k \quad (5.142)$$

Din 5.141 și 5.142 rezultă:

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{A_i} \quad (5.143)$$

$$a_k = - \left( \frac{\partial H}{\partial A_k} \right)_{S, A_{i \neq k}} \quad (5.144)$$

Se ține cont de relațiile 5.140 și 5.144 și se obține:

$$U = H + \sum_k A_k a_k = H - \sum_k A_k \left( \frac{\partial H}{\partial A_k} \right)_{S, A_{i \neq k}} \quad (5.145)$$

**Entalpia liberă**

Când variabilele independente sunt temperatura și parametri de forță, se introduce funcția caracteristică entalpia liberă definită astfel:

$$G = H - TS \quad (5.146)$$

Atunci:

$$dG = -SdT - \sum_k a_k dA_k \quad (5.147)$$

Deoarece  $G = G(T, A_k)$  atunci:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{A_i} dT + \sum_k \left( \frac{\partial G}{\partial A_k} \right)_{T, A_{i \neq k}} dA_k \quad (5.148)$$

Din 5.147 și 5.148 rezultă:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{A_i} \quad (5.149)$$

$$a_k = - \left( \frac{\partial G}{\partial A_k} \right)_{T, A_{i \neq k}} \quad (5.150)$$

Se ține cont de relațiile 5.146 și 5.150 și se obține:

$$H = G + TS = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{A_i} \quad (5.151)$$

**5.5.2 Relațiile lui Maxwell**

Se consideră pentru exemplificare cazul unui fluid. Așa cum s-a mai precizat, în acest caz avem un singur parametru de poziție  $a = V$  și unul de forță  $A = -p$ .

Astfel relația 5.54 se scrie:

$$dU = TdS - pdV \quad (5.152)$$

Cum  $dU$  este o diferențială totală exactă

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (5.153)$$

În același mod se obține diferențiala energiei libere:

$$dF = -SdT - pdV \quad (5.154)$$

Rezultă:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.155)$$

Diferențiala entalpiei este:

$$dH = TdS + Vdp \quad (5.156)$$

Rezultă:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (5.157)$$

Diferențiala entalpiei libere este:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (5.158)$$

Rezultă:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.159)$$

Relațiile 5.153, 5.155, 5.157, 5.159 poartă numele de relațiile lui Maxwell și sunt relații între diverse derivate parțiale ale parametrilor sistemului.

### 5.5.3 Aplicații ale relațiilor Maxwell

Din punct de vedere aplicativ este importantă cunoașterea relațiilor lui Maxwell care conțin derivatele parțiale ale unor parametri termodinamici. În cazul unui fluid toate aceste derivate pot fi exprimate pornind de la trei derivate parțiale de bază. Alegerea acestora depinde de posibilitățile de a fi măsurate experimental. Practic aceste derivate parțiale considerate de bază intervin prin intermediul coeficienților calorici. Aceștia sunt:

a) Capacitatea calorică la presiune constantă:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (5.160)$$

b) Coeficientul de dilatare izobar:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.161)$$

c) Coeficientul de compresibilitate izoterm:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.162)$$

Pentru exemplificare se vor considera o serie de procese care pot fi caracterizate cu ajutorul coeficienților calorici definiți mai sus.

### Încălzire izocoră

În cursul acestui proces volumul se menține constant iar presiunea este mărită lent. Atunci variația de temperatură este dată de:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \quad (5.163)$$

Se ține cont că:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -\frac{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} \quad (5.164)$$

Pentru a exprima derivata parțială  $(\partial V/\partial p)_T$  se consideră relația 5.162. Se utilizează și relația de definiție 5.161, iar 5.164 devine:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{K_T}{\alpha} \quad (5.165)$$

Astfel:

$$dT = \frac{K_T}{\alpha} dp \quad (5.166)$$

### Compresie adiabatică

În cazul acestei transformări sistemul nu schimbă căldură cu mediul extern dar temperatura sa se modifică. Într-o transformare reversibilă entropia sistemului nu se schimbă. Deoarece  $U = U(S, V)$ :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T(S, p) \quad (5.167)$$

Atunci variația temperaturii, când entropia este constantă se scrie ca:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S dp \quad (5.168)$$

Cum:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} \quad (5.169)$$

Pentru a evalua derivata parțială  $(\partial S/\partial p)_T$  se ține cont de relația Maxwell 5.153 iar pentru derivata parțială  $(\partial S/\partial T)_p$  de relația de definiție 5.160. Atunci:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\frac{C_p}{T}} = \frac{\alpha VT}{C_p} \quad (5.170)$$

Rezultă:

$$dT = \frac{\alpha VT}{C_p} dp \quad (5.171)$$

### Compresia izotermă

Fie un sistem menținut la o temperatură constantă și căruia i se modifică lent volumul. Se consideră că toți parametri pot fi exprimați în funcție de temperatură și presiune. Rezultă că și entropia este o funcție de temperatură și presiune  $S = S(p, T)$ .

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (5.172)$$

Se ține cont de relația Maxwell 5.159 și se obține:

$$dS = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = -\alpha V dp \quad (5.173)$$

De asemenea  $U = U(p, T)$ :



$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_p dp \quad (5.174)$$

Cum  $dU = TdS - pdV$  relația 5.174 devine:

$$dU = \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T - p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

$$dU = [-\alpha VT + pVK_T] dp \quad (5.175)$$

### Destinderea liberă

În cazul acestui proces volumul  $V$  este variat brusc de la valoarea  $V_i$  la  $V_f$ . Este esențial că energia internă nu variază. Cum  $T = T(U, V)$ , variația temperaturii este:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV \quad (5.176)$$

Dar:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} = - \frac{T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p}{C_V} = - \frac{-p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{C_V}$$

Rezultă:

$$dT = \left( \frac{p}{C_V} + \frac{T\alpha}{C_V K_T} \right) dV \quad (5.177)$$

### 5.5.4 Potențiale termodinamice

Unele funcții caracteristice sunt denumite potențiale termodinamice deoarece în stările de echilibru ajung să aibă valori minime. Pentru a defini aceste funcții se scrie lucrul mecanic astfel:

$$\delta L = \delta \tilde{L} - p dV \quad (5.178)$$

unde  $\delta \tilde{L}$  este lucrul mecanic efectuat de alte forțe generalizate în afară de cele de presiune.

Potențial termodinamic este orice funcție caracteristică a cărei variație în procesele reversibile este egală cu  $\delta \tilde{L}$ .

**Energia internă**

Din expresia variației energiei interne ca funcție caracteristică  $U(S, a_k)$

$$dU = TdS + \delta\tilde{L} - pdV$$

rezultă că energia internă este un potențial termodinamic când entropia și volumul sunt constante.

**Energia liberă**

Variația energiei libere se pune sub următoarea formă:

$$dF = dU - TdS - SdT = \delta L - SdT = \delta\tilde{L} - pdV - SdT \quad (5.179)$$

Rezultă că energia liberă este un potențial termodinamic când temperatura și volumul sunt constante.

**Entalpia**

Se observă că:

$$dU = TdS + \delta\tilde{L} - p dV \quad (5.180)$$

Atunci:

$$\delta\tilde{L} = d(U + pV) - TdS - Vdp = dH - TdS - Vdp \quad (5.181)$$

Entalpia este un potențial termodinamic când entropia și presiunea sunt constante.

**Entalpia liberă**

Din 5.180 se obține după câteva operații:

$$\delta\tilde{L} = d(U + pV - TS) - Vdp + SdT \quad (5.182)$$

sau

$$\delta\tilde{L} = dG - Vdp + SdT \quad (5.183)$$

Rezultă că entalpia liberă este un potențial termodinamic când presiunea și temperatura sunt constante.

### 5.5.5 Condiții de echilibru

#### Creșterea entropiei

Pentru studiul condițiilor de echilibru ale sistemelor termodinamice se pornește de la inegalitatea fundamentală a termodinamicii

$$\int \frac{\delta Q}{T} \leq S_f - S_i$$

Trebuie remarcat că temperatura  $T$  nu este temperatura sistemului ci temperatura termostatului cu care sistemul este în contact (este posibil ca în cursul unui proces ireversibil temperatura sistemului să nu poată fi definită deoarece stările intermediare nu sunt stări de echilibru). Dacă sistemul este izolat:

$$S_i \leq S_f \quad (5.184)$$

Această inegalitate arată că în cursul proceselor ireversibile entropia sistemului crește.

Din inegalitatea 5.184 se poate deduce afirmația: starea finală de echilibru este realizată atunci când entropia are valoare maximă.

#### Principiul minimului energiei interne

Condiția de maxim a entropiei într-o stare de echilibru este echivalentă cu condiția de minim a energiei interne.

Să presupunem că atunci când entropia este maximă energia internă nu ar fi minimă. Atunci se poate extrage energie din sistem sub formă de lucru mecanic, situație în care entropia nu ar varia. Dând apoi sistemului energie sub formă de căldură, pentru a aduce sistemul în aceeași stare energetică, rezultă că entropia ar crește fapt ce ar contrazice afirmația că în starea inițială energia nu ar fi minimă.

Rezultă că în starea de echilibru energia internă este minimă.

Din punct de vedere matematic minimul energiei se exprimă prin condițiile:

$$dU = 0 ; d^2U > 0$$

**Procese în care sistemul este în contact termic cu un termostat**

În acest caz energia internă a sistemului se modifică prin schimbarea doar de căldură cu un termostat.

Pentru a se determina condițiile matematice satisfăcute în starea de echilibru se impun condițiile de echilibru pentru sistemul compus din sistemul propriu zis și termostat.

$$d(U + U_r) = 0, \quad d^2(U + U_r) > 0$$

unde indicele  $r$  se referă la termostat.

În plus, în starea de echilibru:

$$d(S + S_r) = 0 \quad ; \quad dS_r = -dS$$

Deoarece sistemul este în contact cu termostatul variația energiei termostatalui se datorează schimbului de căldură cu sistemul. Astfel:

$$dU_r = T_r dS_r$$

Cum  $dU = -dU_r$ , atunci:

$$dU - T_r dS = 0$$

Deoarece temperatura termostatalui este constantă

$$d(U - T_r S) = 0 \tag{5.185}$$

Cum sistemul se află în echilibru cu termostatul, temperatura sistemului este egală cu temperatura termostatalui:

$$T_r = T$$

Astfel relația 5.185 devine:

$$d(U - TS) = 0$$

sau:

$$dF = 0 \tag{5.186}$$

Se va arăta în continuare că starea de echilibru a unui astfel de sistem este una în care energia liberă este minimă, deoarece condiția 5.186 arată doar că

în aceasta energia liberă atinge un extrem. Pentru aceasta se pornește de la relația:

$$d^2(U + U_r) = d^2U + d^2U_r > 0$$

Dar

$$dU_r = T_r dS_r$$

și cum  $T = T_r = \text{const}$

$$d^2U_r = T d^2S_r$$

atunci:

$$d^2U + T d^2S_r > 0 \quad (5.187)$$

Sistemul plus termostatul fiind într-o stare de echilibru valoarea entropiei acestui ansamblu este maximă:

$$d^2(S_r + S) < 0 \quad ; \quad d^2S_r < -d^2S$$

Atunci din relația 5.187 se obține:

$$d^2U - T d^2S = d^2(U - TS) = d^2F > 0 \quad (5.188)$$

Rezultă că în starea de echilibru energia liberă a sistemului este minimă  
Deoarece temperatura este constantă în cazul unei transformări suferite de sistem

$$\frac{1}{T} \int_i^f \delta Q \leq S_f - S_i \quad (5.189)$$

sau

$$\int_i^f \delta Q \leq TS_f - TS_i \quad (5.190)$$

Primul termen din (5.190) fiind căldura schimbată de sistem în cursul transformării aplicând primul principiu se obține:

$$Q = U_f - U_i - L \leq TS_f - TS_i$$

sau

$$-L \leq (U_i - TS_i) - (U_f - TS_f)$$

de unde

$$-L \leq F_i - F_f = -(F_f - F_i) = -\Delta F \quad (5.191)$$

Cum lucrul mecanic efectuat de sistem este  $\mathcal{L} = -L$  atunci:

$$\mathcal{L} \leq F_i - F_f$$

Inegalitatea arată că lucrul mecanic cedat de sistem mediului extern nu poate depăși o valoare maximă dată de diferența dintre energia liberă a stării inițiale și finale. Dacă coordonatele generalizate sunt constante, lucrul mecanic este nul și rezultă că:

$$F_f \leq F_i \quad (5.192)$$

În condițiile în care temperatura este constantă iar variațiile variabilelor de poziție sunt nule, energia liberă atinge un minim atunci când sistemul atinge echilibrul.

### Procese în care presiunea este constantă

Acest proces se realizează când sistemul este în contact cu un rezervor ce are presiunea constantă. În acest proces energia sistemului se modifică doar datorită efectuării de lucru mecanic de către sistem asupra rezervorului sau a rezervorului asupra sistemului. Din acest motiv variația energiei interne a rezervorului se datorează variației volumului:

$$dU_r = -p_r dV_r$$

Se pune condiția de minim a energiei interne pentru ansamblul format din sistem și rezervor:

$$d(U + U_r) = dU - p_r dV_r = 0 \quad (5.193)$$

Cum variația volumului rezervorului este egală dar de semn contrar cu variația volumului sistemului:

$$dV_r = -dV$$

relația 5.193 devine:

$$d(U + p_r V) = 0 \quad (5.194)$$

Sistemul fiind în echilibru cu rezervorul considerat  $p_r = p$ . Atunci:

$$d(U + pV) = 0$$

adică:

$$dH = 0 \quad (5.195)$$

Pentru a vedea natura punctului de extrem al entalpiei vom porni de la condiția:

$$d^2(U + U_r) = d^2U + d^2U_r > 0$$

Dar

$$dU_r = -p_r dV_r = p dV.$$

Cum presiunea este un parametru constant atunci:

$$d^2U_r = p d^2V$$

Astfel

$$d^2U + p d^2V = d^2(U + pV) > 0$$

Rezultă că pentru un sistem în care presiunea e menținută constantă și care nu schimbă cu mediul extern căldură, la echilibru entalpia este minimă.

### **Procese în care sistemul este în contact cu un rezervor de temperatură și presiune**

Sistemul fiind în contact cu acest rezervor poate schimba căldură și lucru mecanic cu acesta.

Se scrie condiția de echilibru pentru sistemul compus din sistem și rezervor

$$d(U + U_r) = dU + T_r dS_r - p_r dV_r = 0$$

Cum  $dS_r = -dS$  și  $dV_r = -dV$ , atunci:

$$d(U + U_r) = dU - T_r dS + p_r dV = 0$$

Sistemul fiind în echilibru cu rezervorul considerat  $T_r = T$  și  $p_r = p$ .  
Rezultă:

$$d(U - TS + pV) = 0$$

sau:

$$dG = 0 \quad (5.196)$$

Pentru a arăta că în această stare entalpia liberă este minimă vom porni de la condiția de minim a energiei interne a ansamblului format din sistem și termostat:

$$d^2(U + U_r) = d^2U + d^2U_r > 0$$

De aici rezultă:

$$d^2U > -d^2U_r \quad (5.197)$$

Deoarece sistemul schimbă căldură și lucru mecanic cu rezervorul atunci variația energiei interne a rezervorului este:

$$dU_r = T_r dS_r - p_r dV_r$$

Deoarece  $T_r = T = \text{const}$ ,  $p_r = p = \text{const}$  și  $dV_r = -dV$  rezultă:

$$dU_r = T dS_r + p dV$$

și

$$d^2U_r = T d^2S_r + p d^2V \quad (5.198)$$

Atunci ținând cont de relația 5.197 se obține:

$$dU^2 > -T d^2S_r - p d^2V \quad (5.199)$$

$$dU^2 + T d^2S_r + p d^2V > 0 \quad (5.200)$$

Deoarece la echilibru



$$d^2(S + S_r) < 0$$

$$d^2 S_r < -d^2 S$$

relația 5.200 devine:

$$d^2 U - T d^2 S + p d^2 V > 0$$

Atunci:

$$d^2(U - TS + p dV) = dG^2 > 0$$

Rezultă că dacă sistemul este menținut la presiune și temperatură constantă entalpia liberă este minimă în starea de echilibru.

Dacă sistemul fizic efectuează un lucru mecanic  $\delta L$  are loc o variație a energiei totale a sistemului și a rezervorului

$$\delta L = d(U + U_r) = dU + T_r dS_r - p_r dV_r \quad (5.201)$$

sau

$$\delta L = dU + T dS_r - p dV_r \quad (5.202)$$

deoarece  $T_r = T$  și  $p_r = p$

Cum într-o transformare

$$d(S + S_r) \geq 0 \quad (5.203)$$

iar  $dV_r = -dV$  atunci:

$$\delta L \geq dU - T dS + p dV \quad (5.204)$$

$$-\delta L \leq -d(U - TS + pV) = -dG \quad (5.205)$$

Notând cu  $\mathcal{L} = -L$  lucrul mecanic efectuat de sistem, din relația 5.205 rezultă:

$$\mathcal{L} = -L \leq -(G_f - G_i) \quad (5.206)$$

Aceasta înseamnă că lucrul mecanic efectuat de un sistem în care temperatura și presiunea sunt constante este mai mic sau cel mult egal cu minus variația entalpiei libere.

## 5.6 Dependența mărimilor termodinamice de masă

Există o serie de cazuri în care masa sistemului variază în cursul procesului respectiv.

Pentru simplificarea prezentării se admite situația în care există o singură variabilă de poziție (volumul  $V$ ) și o singură variabilă de forță (presiunea -  $p$ ), iar ca funcție caracteristică entropia:

$$S = S(U, V, M) \quad (5.207)$$

În relația de mai sus apar numai mărimi extensive. Se împarte sistemul în  $n$  părți identice. Atunci, pentru fiecare parte energia internă este  $U/n$ , volumul  $V/n$ , masa  $M/n$ , și entropia  $S/n$ . Dacă reunim  $m$  din cele  $n$  părți pentru noul sistem obținut entropia devine  $mS/n$ , energia internă  $mU/n$ , volumul  $mV/n$  și masa  $mM/n$ .

Rezultă

$$S\left(\frac{m}{n}U, \frac{m}{n}V, \frac{m}{n}M\right) = \frac{m}{n}S(U, V, M) \quad (5.208)$$

Notând cu  $k = m/n$  atunci:

$$S(kU, kV, kM) = kS(U, V, M) \quad (5.209)$$

Se obține o condiție pe care o satisface o funcție omogenă de gradul I.

Derivând relația de mai sus în raport cu  $k$  se obține:

$$S(U, V, M) = \frac{\partial S}{\partial(kU)}U + \frac{\partial S}{\partial(kV)}V + \frac{\partial S}{\partial(kM)}M \quad (5.210)$$

Punând  $k = 1$  relația 5.210 devine:

$$S(U, V, M) = \frac{\partial S}{\partial U}U + \frac{\partial S}{\partial V}V + \frac{\partial S}{\partial M}M \quad (5.211)$$

Se derivează relația 5.209 în raport cu volumul  $V$  și se obține:

$$k \frac{\partial S(kU, kV, kM)}{\partial(kV)} = k \frac{\partial S(U, V, M)}{\partial V} \quad (5.212)$$

Relația 5.212 arată că derivata în raport cu volumul este o mărime intensivă, deoarece are aceeași valoare când sistemul este fracționat. Un raționament similar se poate face și pentru derivatele entropiei în raport cu  $U$  sau  $M$ .

Diferențiala relației 5.207 este:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U}dU + \frac{\partial S}{\partial V}dV + \frac{\partial S}{\partial M}dM \quad (5.213)$$

Expresiile  $\partial S/\partial U$  și  $\partial S/\partial V$  se pot obține din relația 5.129 în care unul din parametrii de forță este presiunea; ele au fost obținute în condițiile în care masa este constantă.

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (5.214)$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} \quad (5.215)$$

Să revenim la cazul când masa este variabilă; ținând cont că derivata entropiei în raport cu masa este o mărime intensivă se poate scrie:

$$\frac{\partial S}{\partial M} = -\frac{\mu}{T} \quad (5.216)$$

unde  $\mu$  poartă numele de potențial chimic.

Faptul că derivatele parțiale ale entropiei sunt mărimi intensive duce la concluzia că mărimile  $T$ ,  $p$ ,  $\mu$  sunt mărimi intensive. Folosind relațiile 5.214, 5.215, 5.216 relația 5.213 devine:

$$dS = \frac{dU + pdV - \mu dM}{T} \quad (5.217)$$

De aici

$$dU = TdS - pdV + \mu dM \quad (5.218)$$

Rezultă că în cazul sistemelor deschise (în care masa este variabilă) schimbul de masă determină modificarea energiei interne.

Folosind 5.214, 5.215, 5.216 relația 5.211 devine:

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu M}{T} \quad (5.219)$$

Din această relație se poate deduce potențialul chimic

$$\mu = \frac{U + pV - TS}{M} = \frac{G}{M} = g(p, T) \quad (5.220)$$

Se observă că potențialul chimic este entalpia liberă a unității de masă.

## 5.7 Echilibre și tranziții de fază

### 5.7.1 Echilibru de fază

Până acum discuția s-a axat asupra unor sisteme omogene, adică asupra unor sisteme în care proprietățile sunt aceleași în diverse puncte ale sistemului.

În continuare ne vom referi la sisteme eterogene. Acestea sunt formate din mai multe subsisteme omogene sau faze.

Prin fază înțelegem orice parte fizic distinctă separată de celelalte părți ale sistemului de o suprafață bine definită, pe care diverse mărimi suferă discontinuități.

Un sistem format dintr-o singură fază poartă numele de sistem monofazic, iar dacă în el există două faze sistemul se numește bifazic.

De exemplu un sistem monofazic poate fi un gaz ideal, un lichid pur, o soluție omogenă.

Ca exemple de sisteme bifazice se pot menționa: sistemul apă-vapori de apă, sarea solidă în contact cu o soluție concentrată de sare, suspensii coloidale lichide în alte lichide.

Condițiile de echilibru a două faze sunt:

a) Cele două faze trebuie să fie în echilibru termic adică temperaturile celor două faze să fie egale:  $T_1 = T_2$ .

b) A doua condiție care trebuie îndeplinită este aceea de egalitate a presiunilor, deoarece cele două faze trebuie să exercite forțe egale și de sensuri contrare pe suprafața de contact.

c) Pentru ca starea să fie o stare de echilibru este necesar ca entropia acesteia să fie maximă. Se presupune că sistemul compus este închis astfel încât schimbul de substanța să aibă loc doar între cele două faze. Atunci:

$$M_1 + M_2 = \text{const}$$

și

$$dM_1 = -dM_2 \quad (5.221)$$

Entropia fiind o funcție aditivă:

$$S = S_1 + S_2 \quad (5.222)$$

Condiția de maxim a entropiei este:

$$\frac{\partial S}{\partial M_1} = \frac{\partial S_1}{\partial M_1} + \frac{\partial S_2}{\partial M_1} = \frac{\partial S_1}{\partial M_1} + \frac{\partial S_2}{\partial M_2} \frac{dM_2}{dM_1} = 0 \quad (5.223)$$

Cum

$$\frac{dM_2}{dM_1} = -1$$

rezultă:

$$\frac{\partial S}{\partial M_1} = \frac{\partial S_1}{\partial M_1} - \frac{\partial S_2}{\partial M_2} = 0$$

sau:

$$\frac{\partial S_1}{\partial M_1} = \frac{\partial S_2}{\partial M_2}$$

adică

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$$

Deoarece cele două temperaturi sunt egale rezultă:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (5.224)$$

Relația de mai sus reprezintă condiția de echilibru chimic: egalitatea potențialelor chimice.

Astfel echilibrul termodinamic este realizat atunci când sunt îndeplinite cele trei echilibre: termic, mecanic și chimic.

Deoarece pentru o substanță pură potențialul chimic este egal cu entalpia unității de masă atunci:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \quad (5.225)$$

$g_1 = g_1(p, T)$  reprezintă o suprafață în coordonate  $g, p$ , și  $T$ .  $g_2 = g_2(p, T)$  reprezintă o altă suprafață în aceleași coordonate. Cele două suprafețe se intersectează după o curbă a cărei proiecție în planul  $(p, T)$  curba de echilibru a fazelor.

Pentru a scrie relația 5.225 s-a presupus că echilibrele termic și mecanic sunt satisfăcute.

Din relația 5.225 rezultă că presiunea și temperatura fazelor în echilibru pot fi exprimate una în funcție de cealaltă.

Reprezentând grafic presiunea în funcție de temperatură, se obține o curbă denumită curbă de echilibru a fazelor. Regiunile aflate de o parte și de alta a acestei curbe reprezintă stări omogene.

În cazul a trei faze, echilibrul de fază se exprimă prin egalitățile:

$$p_1 = p_2 = p_3 = p$$

$$T_1 = T_2 = T_3 = T$$

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) = g_3(p, T) \quad (5.226)$$

În acest caz, condiția 5.226 este satisfăcută pentru valori bine determinate ale presiunii și temperaturii. Astfel de stări în care coexistă simultan cele trei faze, sunt reprezentate în diagrama  $p - T$  printr-un punct numit punct triplu care corespunde intersecției curbelor de echilibru a câte două din cele trei faze (Fig. 5.6).

### 5.7.2 Tranziții de fază

Trecerea dintr-o fază în altă fază poartă numele de tranziție de fază. În cazul substanțelor pure menționăm: topirea, vaporizarea, sublimarea.

Trebuie observat că noțiunea de stare de agregare nu corespunde întotdeauna cu cea de fază. Astfel numeroase corpuri există sub diverse forme cristaline care corespund aceleiași stări de agregare. Fenomenul este cunoscut sub numele de polimorfism pentru corpurile compuse și alotropism pentru corpurile simple. Un exemplu extrem de cunoscut este fierul care la temperatura  $T_1 = 1183 \text{ K}$  trece din structura cristalină cubică cu volum centrat în structura cubică cu fețe centrate iar la  $T_2 = 1663 \text{ K}$  trece din nou în structura cubică cu volum centrat.

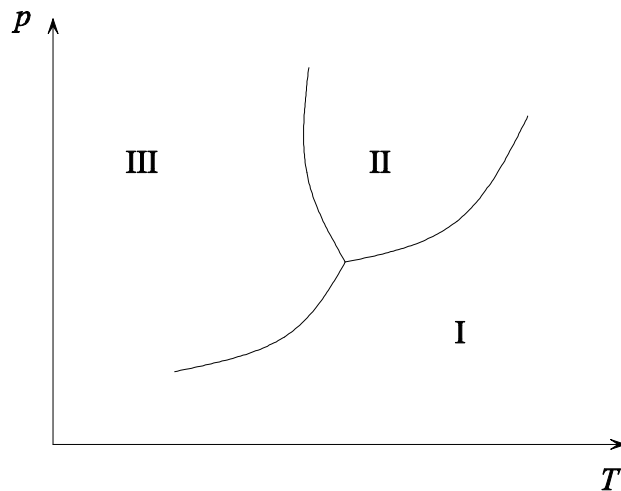


Figura 5.6: Echilibru de faze pentru un sistem trifazic

Trecerea de la o fază la alta se caracterizează printr-o discontinuitate a entropiei. Acest fapt determină existența unei călduri latente de transformare. Astfel de transformări poartă numele de tranziții de fază de speța întâi.

În afara acestui tip de tranziție există și un alt tip de tranziții de fază care au loc fără căldură latentă.

Exemplul cel mai cunoscut este cel al tranziției feromagnetice - paramagnetice care au loc la o temperatură critică  $T_C$ . Când  $T < T_C$  există un parametru de tip extensiv magnetizarea care este diferit de zero; când  $T > T_C$  magnetizarea este nulă.

### Tranziții de fază de ordinul întâi

Prin tranziții de ordinul întâi se înțeleg acele tranziții care au loc prin discontinuitatea entropiei și care se produc cu existența unei călduri latente.

Referindu-ne la un sistem cu un singur component, astfel de tranziții sunt schimbările stărilor de agregare (topire - solidificare, vaporizare-condensare, sublimare-desublimare), sau schimbări alotropice (tranziția staniului alb cu rețea tetragonală în staniu cenușiu cu rețea cristalină cubică și reciproc).

Pentru a explica aceste fenomene se consideră condiția de echilibru a celor două faze în punctele de tranziție:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \quad (5.227)$$

Se derivează în raport cu temperatura ambii membri ai ecuației 5.227 și se ține cont că presiunea nu este o variabilă independentă ci depinde de temperatură. Atunci:

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} \quad (5.228)$$

Dar cum

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s \quad (5.229)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v \quad (5.230)$$

unde cu  $s$  și cu  $v$  s-a notat entropia unității de masă, respectiv volumul unității de masă, rezultă:

$$-s_1 + v_1 \frac{dp}{dT} = -s_2 + v_2 \frac{dp}{dT} \quad (5.231)$$

de unde:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} \quad (5.232)$$

Variația de entropie poate fi calculată utilizând egalitatea fundamentală a principiului II pentru procese reversibile:

$$s_1 - s_2 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \frac{\lambda_{2 \rightarrow 1}}{T} \quad (5.233)$$

unde prin  $\lambda_{2 \rightarrow 1}$  s-a notat căldura necesară pentru ca unitatea de masă să treacă din stare 2 în starea 1 (căldura latentă specifică). Se introduce în 5.232 relația 5.233 și se obține:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\lambda_{2 \rightarrow 1}}{(v_1 - v_2)} \quad (5.234)$$

Relația 5.234 indică modul în care variază presiunea la tranziția dintre cele două faze în funcție de temperatură. Relația inversă este:



$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_1 - v_2)}{\lambda_{2 \rightarrow 1}} \quad (5.235)$$

Să considerăm cazul unui lichid în echilibru cu vaporii săi saturați. Relația 5.234 determină variația presiunii vaporilor saturați funcție de temperatură.

Ca aplicație se consideră apa ca substanță pură, faza 2 fiind faza lichidă, iar faza 1 cea gazoasă.

În acest caz  $\lambda_{2 \rightarrow 1}$  este pozitiv iar  $v_1 \gg v_2$  deoarece volumul unității de masă în stare gazoasă este mult mai mare decât cel în stare lichidă. Atunci  $\frac{dT}{dp} > 0$  adică presiunea și temperatura variază în același sens. Din motivele arătate mai sus în relația 5.234 se neglijează  $v_2$ . Se obține:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\lambda_{2 \rightarrow 1}}{v_1} \quad (5.236)$$

Considerând vaporii ca fiind un gaz ideal

$$v_1 = \frac{RT}{\mu p} \quad (5.237)$$

relația 5.236 se poate scrie:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T^2} \frac{\lambda_{2 \rightarrow 1} \mu p}{R} \quad (5.238)$$

Se notează cu  $A = (\lambda_{2 \rightarrow 1} \mu) / R$  și se obține:

$$\frac{dp}{p} = A \frac{dT}{T^2} \quad (5.239)$$

Se integrează 5.239 și se obține legea de variație a presiunii vaporilor saturați.

$$p \sim \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \quad (5.240)$$

La trecerea din starea solidă (2) în cea lichidă (1) în general  $\lambda_{2 \rightarrow 1} > 0$  și  $v_1 > v_2$ , astfel că  $\frac{dp}{dT} > 0$ . Există însă și unele excepții, cea mai cunoscută fiind a apei care prin topire își micșorează volumul iar  $\frac{dp}{dT} < 0$ .

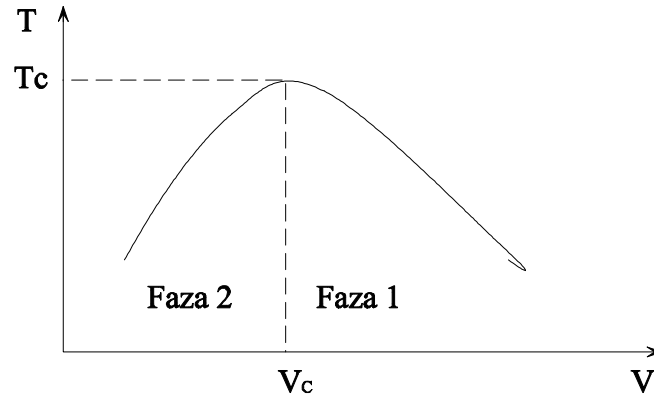


Figura 5.7: Variația volumelor specifice a două faze în apropierea punctului critic

Așa cum arată experiența, curba de tranziție gaz-lichid se termină întotdeauna într-un punct de coordonate  $T_c$  și  $p_c$  numit punct critic. Coordonatele punctului critic sunt temperatura critică și presiunea critică. Pentru temperaturi mai mari decât temperatura critică și presiuni mai mari decât presiunea critică nu există alte faze și corpul este omogen (în cazul nostru apa se află sub formă de vapori).

În Fig. 5.7 este prezentată diagrama variației volumelor specifice (volumele unităților de masă) în funcție de temperatură.

Pe măsura ce temperatura se apropie de temperatura critică, volumele specifice a celor două faze care se află în echilibru, se apropie, iar în punctul critic coincid. În punctul critic trecerea între cele două faze ale substanței poate avea loc în mod continuu și în nici un mod nu se poate produce separarea celor două faze. În punctul critic noțiunea de fază devine convențională.

Trebuie observat că punctul critic nu poate exista decât pentru acele faze a căror diferență este de natură pur cantitativă. Astfel cele două faze a căror curbă de echilibru se termină în punctul critic sunt cea lichidă și cea gazoasă; ele se deosebesc una de alta doar prin mărimea forțelor de interacție dintre molecule. În cazul solidelor și lichidelor diferența este de natură calitativă deoarece simetria lor internă este diferită (în starea lichidă în general nu avem elemente de simetrie în timp ce, în solidul cristalin, în funcție de natura rețelei cristaline apar diverse elemente de simetrie).

În apropierea punctului critic volumele specifice ale lichidului și vaporilor

sunt aproximativ egale. Se notează aceste aceste volume cu  $v$  și  $v + \delta v$ . Atunci scriem condiția de egalitatea presiunilor:

$$p(v, T) = p(v + \delta v, T)$$

Se dezvoltă în serie după  $\delta v$  membrul drept al egalității și se obține:

$$p(v, T) = p(v, T) + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T (\delta v)^2 + \dots$$

Rezultă că:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T \delta v = 0$$

unde  $\delta v$  este foarte mic. Cum  $\delta v \rightarrow 0$  atunci în punctul critic

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$$

### 5.7.3 Tranziții de fază de speța a doua

O tranziție de fază poartă numele de tranziție de speța a doua dacă în afară de continuitatea entropiei specifice are loc și continuitatea derivatelor parțiale de ordinul întâi ale acesteia, derivatele parțiale de ordin doi fiind discontinue.

Unul din cele mai cunoscute exemple este tranziția conductor normal-supraconductor.

Deoarece potențiale chimice sunt egale:

$$g_1 = g_2$$

Se derivează în raport cu presiunea, și se obține:

$$\frac{\partial g_1}{\partial p} = \frac{\partial g_2}{\partial p}$$

sau

$$v_1 = v_2 \tag{5.241}$$

Deoarece:

$$\frac{\partial g_1}{\partial T} = \frac{\partial g_2}{\partial T} \tag{5.242}$$

rezultă și egalitatea entropiilor specifice:

$$s_1 = s_2 \quad (5.243)$$

Diferențiind relațiile 5.241 și 5.243 se obține:

$$\frac{\partial v_1}{\partial p} dp + \frac{\partial v_1}{\partial T} dT = \frac{\partial v_2}{\partial p} dp + \frac{\partial v_2}{\partial T} dT \quad (5.244)$$

$$\frac{\partial s_1}{\partial p} dp + \frac{\partial s_1}{\partial T} dT = \frac{\partial s_2}{\partial p} dp + \frac{\partial s_2}{\partial T} dT \quad (5.245)$$

Din aceste relații rezultă:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-\frac{\partial v_2}{\partial T} + \frac{\partial v_1}{\partial T}}{-\frac{\partial v_1}{\partial p} + \frac{\partial v_2}{\partial p}} \quad (5.246)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-\frac{\partial s_2}{\partial T} + \frac{\partial s_1}{\partial T}}{-\frac{\partial s_1}{\partial p} + \frac{\partial s_2}{\partial p}} \quad (5.247)$$

Cum

$$\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} = \alpha \quad (5.248)$$

unde  $\alpha$  este coeficientul de dilatare izobar, și

$$\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = -\chi \quad (5.249)$$

unde  $\chi$  este coeficientul de compresibilitate izoterm, relația 5.246 devine:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-\alpha_1 + \alpha_2}{-\chi_1 + \chi_2} \quad (5.250)$$

Deoarece

$$\frac{\partial s}{\partial p} = -\frac{\partial v}{\partial T} = -v\alpha \quad (5.251)$$

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{C_p}{T} \quad (5.252)$$

relația 5.247 devine:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(C_{p1} - C_{p2})}{Tv(\alpha_1 - \alpha_2)} \quad (5.253)$$

Se notează  $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ ,  $\Delta C_p = C_{p1} - C_{p2}$ ,  $\Delta\chi = \chi_1 - \chi_2$  și dacă se ține cont de relațiile 5.250 și 5.253 se obține:

$$Tv(\Delta\alpha)^2 = (\Delta C_p)(\Delta\chi) \quad (5.254)$$

Relația de mai sus poartă numele de relația lui Ehrenfest.

## 5.8 Principiul al III-lea al termodinamicii

### 5.8.1 Formulări ale principiului III

Principiul al doilea introduce funcția de stare numită entropia și care, pentru procesele reversibile, este:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (5.255)$$

Integrând:

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} + \text{const} \quad (5.256)$$

Rezultă că entropia este o mărime definită până la o constantă aditivă. Deoarece valoarea ei absolută intervine într-o serie de măsurători experimentale, ea trebuie determinată exact. W. Nernst a studiat o serie de procese chimice și a constatat că pe măsură ce temperatura scade, variațiile entropiei sunt din ce în ce mai mici. Acest fapt l-a condus pe Nernst la următoarea constatare:

*La temperatura de zero absolut entropia unui corp chimic pur are o valoare constantă independentă de variațiile altor parametri.*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \quad (5.257)$$

Ulterior Planck a pornit de la considerente de mecanică statistică și a arătat că la temperatura de zero absolut  $S_0$  are valoare nulă. Astfel Planck a enunțat principiul al III - lea în modul următor:

*Când temperatura tinde spre zero absolut entropia oricărui corp chimic pur tinde către zero.*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

### 5.8.2 Comportarea căldurilor specif ıce la temperaturi joase

Fie un sistem ale cărui stări se reprezintă într-o diagrama  $V - T$  . Atunci:

$$\delta Q = C_V dT + \lambda dV \quad (5.258)$$

unde

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \quad (5.259)$$

$$\lambda = T \frac{\partial p}{\partial T} \quad (5.260)$$

Pentru a găsi valoarea entropiei într-o stare oarecare reprezentată printr-un punct din diagrama dată se integrează expresia  $\delta Q/T$  pe un drum arbitrar de la starea de entropie zero la starea dată. Cum pentru  $T = 0$  indiferent de volum  $S = 0$ , se face integrarea presupunând că volumul este constant

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V(\theta, V)}{\theta} d\theta \quad (5.261)$$

unde  $\theta$  , variabila de integrare are semnificația unei temperaturi.

De aici rezultă că  $C_V \rightarrow 0$  când  $T \rightarrow 0$ .

În cazul în care  $C_v = \text{const}$ , integrala nu ar mai avea sens. Numitorul tinde spre zero iar integrala devine infinită. Rezultă

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T, V) = 0 \quad (5.262)$$

În mod analog se demonstrează că:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p(T, V) = 0 \quad (5.263)$$

Rezultă că în vecinătatea temperaturii de zero absolut capacitățile calorice ale solidelor tind la zero, deoarece la temperaturi scăzute toate gazele se solidifică.

### 5.8.3 Comportarea coeficienților termici la temperaturi joase

Coeficientul de compresibilitate izobară, precum și coeficientul termic al presiunii tind la zero.

Ținând cont de relațiile Maxwell coeficienții termici se exprimă astfel:

a) coeficientul de dilatare izobară:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (5.264)$$

b) coeficientul termic al presiunii:

$$\beta = -\frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{p} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (5.265)$$

Deoarece variația entropiei tinde la zero, în apropiere de zero absolut:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (5.266)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (5.267)$$

Aceasta înseamnă că în apropiere de zero absolut coeficienții termici tind la zero. Cum în apropierea acestei temperaturi substanțele devin solide, acestea nu mai sunt compresibile iar coeficientul termic al presiunii se anulează.

### 5.8.4 Imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut

Pentru a demonstra imposibilitatea atingerii lui zero absolut se consideră răcirea unui gaz supus succesiv la compresi izoterme și destinderii izentropice (Fig.5.8) reprezentate într-o diagramă  $T, S$ .

În diagrama  $T - S$  toate izocorele trebuie să treacă prin origine deoarece conform celui de-al treilea principiu  $S(T, V) \rightarrow 0$  când  $T \rightarrow 0$ .

Se observă ca deși destinderea adiabatică are loc între aceleași volume  $V_1$  și  $V_2$  variația temperaturii este din ce în ce mai mică pe măsură ce temperatura descrește spre zero absolut. Acest fapt arată că temperatura de 0 K nu poate fi atinsă printr-un număr finit de astfel de procese. Astfel principiul al III-lea al termodinamicii interzice atingerea temperaturii de 0 K .

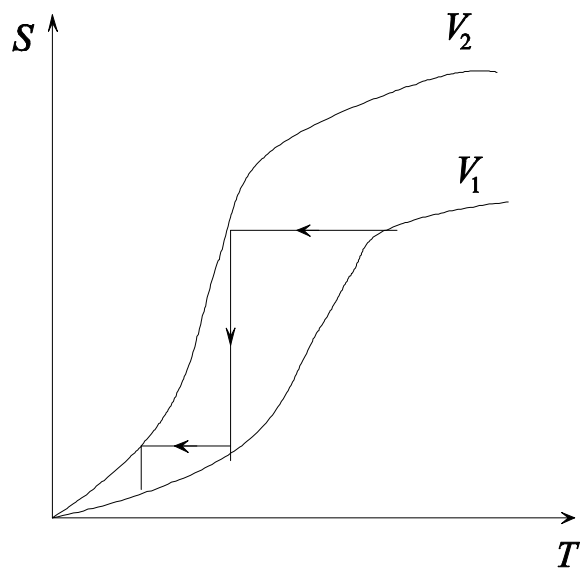


Figura 5.8: Imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut