

# Sisteme termodinamice

*Termodinamica este disciplina care studiază problema fundamentală a energiei în societate, anume aceea de a obține lucru mecanic din căldură. Acest capitol prezintă condițiile generale în care acest lucru este posibil, utilizând pe larg conceptul de “sistem termodinamic”. Din acest motiv, capitolul prezintă, la început, câteva elemente de teoria sistemelor, utile în activitatea de proiectare inginerescă.*

## Cuprins

### I. Abordarea sistemică

*Sistem*

*Stări și procese ale sistemelor*

*Sisteme cu reacție*

### II. Contacte între sisteme

*Principiul fundamental*

*Lucrul mecanic și contactul mecanic*

*Căldura și contactul termic*

*Contacte termice și mecanice*

### III. Mașini termice

*Principiul întâi al termodinamicii*

*Motoare termice*

*Mașini frigorifice și pompe termice*

*Scala termodinamică de temperatură*

*Entropia*

### IV. Analogii econo-fizice: un model termodinamic simplu pentru sistemul economico-financiar

## I. Abordarea sistemică

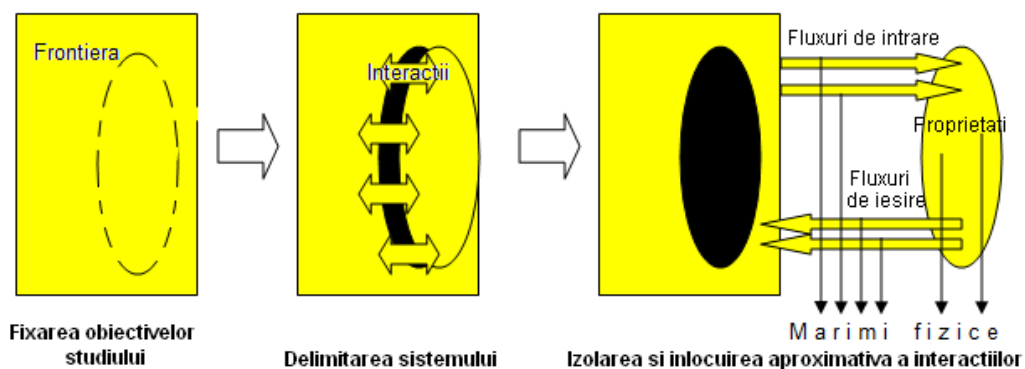
### Sistem

Tratarea științifică a fenomenelor reale presupune delimitarea entității de studiat. În majoritatea cazurilor, criteriul care dictează delimitarea este fie o funcționalitate bine individualizată a ansamblului (ex. „sistemul bancar”), fie o caracteristică structurală comună (ex. neuronii din „sistemul nervos”), fie reguli comune (ex. „grupul” algebric); alte criterii pot fi impuse de obiectivul particular al studiului (ex. distribuția vitezelor moleculelor de oxigen din sistemul „aerul din camera în care vă aflați”, mulțimea „globulelor roșii” din sânge etc.). Pentru a păstra neschimbate stările functionale ale zonei astfel delimitate, ca și a restului rămas - complementara porțiunii izolate -, influențele reciproce trebuie înlocuite cu *fluxuri*.

Reamintim că fluxurile caracterizează, cantitativ, transportul unor mărimi fizice (substanță, energie, sarcină electrică, impuls, informație etc.).

Convențional, acestea se împart în *fluxuri de intrare* în sistemul de studiu identificat prin delimitarea sa cu ajutorul unei *frontiere*, respectiv *fluxuri de ieșire* din sistem.

Delimitarea sistemului, laolaltă cu fixarea fluxurilor de intrare și de ieșire, constituie ceea ce numim *abordarea sistemică*.



În afara mărimilor fizice care caracterizează fluxurile, convenim să numim *parametri de control* mărimile fizice (de ieșire) care caracterizează proprietățile sistemului.

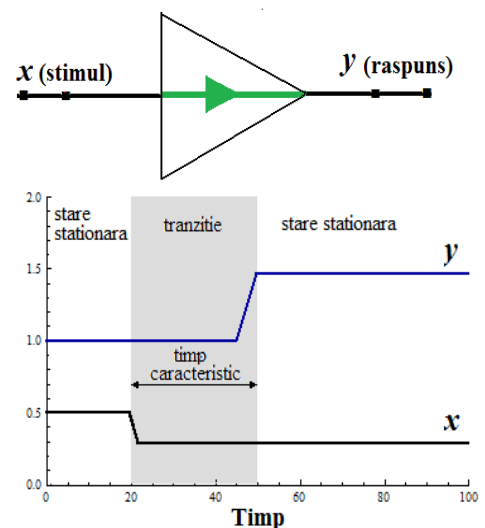
În concluzie, *analiza sistemică* înseamnă a delimita sistemul supus studiului cu ajutorul unei frontiere, și de a înlocui interacțiile cu mediul, în mod imperfect, prin mărimi de intrare, de ieșire, și de control.

### Stări și procese ale sistemelor

Sistemele naturale sunt *cauzale*, adică răspunsul la ieșire depinde de stimulul de intrare, cu o întârziere denumită *țimp caracteristic*  $\tau_c$ :

$$y(t) = f(x(t - \tau_c)).$$

Dacă toate mărimile de intrare au valori constante în timp, atunci mărimile de ieșire sau/și mărimile de control (omise din figura) vor avea, după un timp de ordinul timpului caracteristic, valori, de asemenea, constante. Se spune că sistemul este într-o *stare staționară*. Evoluția sistemului între două stări se face printr-un *proces*. Pe



parcursul procesului, parametri de stare variază în timp, sistemul fiind în neechilibru, sau în tranziție.

Starea staționară este detectată prin aceea că mărimile fizice măsurate *nu variază în timp*, adică, formal

$$\frac{dx}{dt} = 0, \quad \frac{dy}{dt} = 0.$$

Mărimile sunt reale sunt discontinue, valorile fiind cunoscute în funcție de cât de des sunt măsurate, sau *eșantionate*<sup>1</sup>. În cazul mărimilor economice, chiar cele cu variație rapidă, cum sunt indicii bursieri, sunt departe de a fi continue, fiind evaluate la intervale de ordinul câtorva minute.

Din acest motiv, în situațiile reale, staționaritatea este înțeleasă în sensul că variația valorilor a două eșantioane consecutive, luate la intervale  $\Delta t$ , mult mai mici decât timpul caracteristic  $\tau_C$ , este *neglijabilă*

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} \cong 0, \quad \frac{\Delta y}{\Delta t} \cong 0, \quad \text{daca } \Delta t \ll \tau_C.$$

Stările staționare sunt cele care pot fi reproduse și analizate experimental. Uzual, acestea sunt numite “stări de echilibru”, în sens de echilibru *dinamic* (sistemul interacționează cu mediul prin fluxuri nenule). Pentru scopurile lucrării de față, acestea sunt stările interesante, și vor fi numite, pe scurt, *stări*<sup>2</sup>.

Parametrii de control sunt cei prin care se poate caracteriza starea (staționară). Din acest motiv, aceștia se mai numesc parametri de control ai stării, sau, pe scurt, *parametri de stare*.

### Exemplu: echilibrul piețelor

Fie sistemul „piața unui produs”, cu intrarea „oferta” din produsul respectiv, ieșirea „prețul produsului”, și parametru de control „numărul de tranzacții vânzare-cumpărare”. „*Ceteris paribus*”, o variație a ofertei va conduce, după un interval de timp caracteristic, la o variație a prețului și, probabil (în funcție de proprietățile pieței), la modificarea numărului de tranzacții, sistemul evoluând către starea (punctul) de echilibru dinamic.

### Sisteme cu reacție

Conform abordării sistemice cauzale, răspunsul la stimulii din mediu<sup>3</sup> este modelat de o *funcție de transfer* în care mărimea fizică de ieșire depinde de cea de intrare, de forma:

$$y(t) = f(x(t - \tau_C)).$$

Dacă se neglijează timpul caracteristic, relația se scrie

$$y(t) = A(t) \cdot x(t),$$

unde funcția de transfer  $A(t) = \frac{y}{x}$  poate fi funcție de timp.

<sup>1</sup> Pentru detalii despre eșantionare, a se vedea capitolul cu același nume din fascicula *Oscilații*.

<sup>2</sup> A se vedea și capitolul următor “*Contacte între sisteme*”.

<sup>3</sup> În engleza „feed forward”.

Dacă  $y$  și  $x$  au aceeași dimensiune (aceleași unități de măsură),  $A$  se mai numește *factor de transfer*. Dacă, în plus,  $A$  nu depinde de timp, atunci mărimea de ieșire depinde liniar de cea de intrare, adică o reproduce fidel, la alta scară:

$$y(t) = A \cdot x(t).$$

Constanta  $A$  este, de obicei, supraunitară (cazul *amplificatoarelor*, unde amplificarea trebuie înțeleasă în sens larg, spre exemplu amplificarea valorii unui bun – valoare adăugată). În acest caz,  $A$  se mai numește *factor de amplificare*.

### Observație

Factorul de amplificare poate fi privit ca aproximația liniară din dezvoltarea în serie a lui  $A(t)$

$$A(t) = A + a_1 t + \dots + a_p t^p + \dots$$

*Reacția*<sup>4</sup> consta în aducerea, la intrarea sistemului, a unei fracțiuni din semnalul de ieșire.

Mai exact, semnalul de ieșire se ponderează cu o mărime notată  $r$ , de obicei subunitară, de dimensiune adecvată, care se sumează algebric cu semnalul de intrare, conform relației:

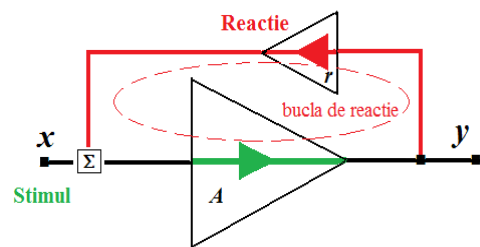
$$y(t) = A \cdot x(t) + r \cdot y(t - \tau_r),$$

unde, de obicei,  $|r| < 1$ , iar  $\tau_r$  este întârzierea introdusă de bucla de reacție, deoarece este evident că fracțiunea proporțională cu semnalul de ieșire va fi ajuns la intrare, cu o anumită întârziere.

### Observații

1. *Reacția*, spre deosebire de traseul direct *stimul-răspuns*, presupune existența unei “bucle” închise, numită *buclă de reacție*.
2. Reacția induce *corelații* în valorile mărimii de ieșire  $y$ . Spre exemplu, într-un sistem digital de tip *stimul cu reacție*, unde valorile sunt eșantionate<sup>5</sup> la momentele  $n$ , mărimea de ieșire se va scrie:

$$y(n) = A x(n) + r \cdot y(n-1).$$



**Corelația.** Corelația între valorile unei mărimi înseamnă existența unei relații funcționale, notată  $\Phi$ , de forma

$$y(n) = \Phi(y(n-1), \dots, y(n-p)),$$

adică valoarea curentă depinde, într-un mod oarecare, de valorile anterioare. În cazul în care funcția  $\Phi$  este un operator liniar<sup>6</sup>, dependența se numește *regresie*, și, dacă depinde doar de valorile lui  $y$ , ca în cazul de mai sus, *autoregresie* (de ordin  $p$ , unde  $p$  este numărul de eșantioane anterioare):

$$y(n) = r_1 \cdot y(n-1) + \dots + r_p \cdot y(n-p)$$

În cele ce urmează, se va presupune că  $A = \text{constant}$ , iar întârzierile introduse de bucla de reacție sunt neglijabile.

<sup>4</sup> În engleza „feedback”.

<sup>5</sup> Vezi fascicula „Oscilații și unde”.

<sup>6</sup> Pentru definiția operatorului, vezi cursul de matematică.

### Reacția negativă

Reacția negativă este atunci când  $r > 0$  și fracțiunea  $r \cdot y$  se scade din semnalul de intrare (cazul din figura alăturată).

Acest lucru este echivalent cu a pune  $r < 0$  și a aduna fracțiunea  $r \cdot y$  la semnalul de intrare.

Din punct de vedere funcțional, reacția negativă are următoarele efecte:

O creștere a răspunsului conduce la o scădere a stimulului. O scădere a răspunsului conduce la o creștere a stimulului.

Prin analogie cu situațiile întâlnite la cap. Oscilații sau Unde, spunem că  $x$  este în antifază cu  $r \cdot y$  la reîntrerea în sistem (tendențele sunt contrare):

$$x \uparrow \downarrow r \cdot y.$$

Funcția de transfer a sistemului cu reacție (în buclă închisă) se deduce din figură (repetăm, au fost neglijate întârzierile  $\tau_c \cong 0$ ,  $\tau_r \cong 0$ ):

$$y = A \cdot (x - ry),$$

de unde

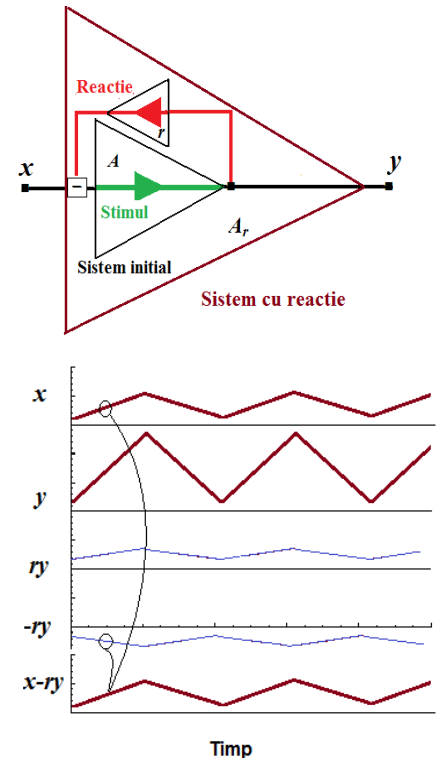
$$A_r = \frac{A}{1 + r \cdot A}.$$

### Observații

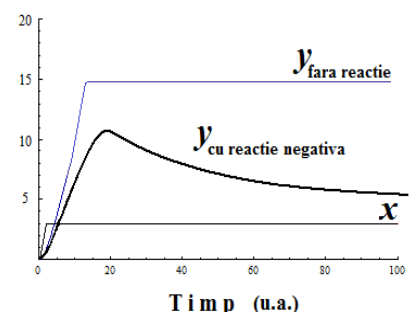
1. Amplificarea sistemului cu reacție  $A_r$  este mai mică decât a sistemului inițial. Reacția negativă micșorează factorul de amplificare  $A_r < A$ .
2. Dacă factorul de amplificare în buclă deschisă este suficient de mare (formal  $A \rightarrow \infty$ ), atunci factorul de amplificare depinde doar de factorul de transfer al rețelei de reacție

$$A_r = \frac{A}{1 + rA} \Big|_{A \rightarrow \infty} = \frac{1}{r} < A.$$

3. Pentru un semnal de intrare  $x$  de tip treaptă, formele tipice ale semnalelor de ieșire, în buclă deschisă, respectiv închisă, sunt indicate în figura alăturată<sup>7</sup>. În plus, în afară de faptul că factorul de amplificare scade pentru sistemul cu reacție, se mai observă că timpul caracteristic al acestuia crește, adică tranzițiile între stările staționare se fac mai lent. Sistemul cu reacție negativă reacționează mai lent la stimuli, fiind mai stabil.



În reacția negativă, stimulul  $x$  este în antifază cu semnalul de reacție  $ry$



Reacțiile negative sunt reacții corective, care stabilizează sistemul, dar îl fac mai lent și mai puțin responsabil la stimuli.

<sup>7</sup> Simulare pe calculator, cu programul Mathematica.

## Exercițiu

Ce se întâmplă în cazul unei reacții negative extrem de puternice, adică, formal,  $r \rightarrow \infty$  ?

*Reacția pozitivă* este cazul opus, adică atunci când  $r > 0$  și fracțiunea  $r \cdot y$  se adună la semnalul de intrare (v. figura alăturată).

Acest lucru este echivalent cu a pune  $r < 0$  și a scădea fracțiunea  $r \cdot y$  din semnalul de intrare.

O creștere a răspunsului conduce la o creștere a stimulului.

O scădere a răspunsului conduce la o scădere a stimulului.

Prin analogie cu situațiile întâlnite la oscilații și unde,  $x$  este în fază cu  $r \cdot y$  la reintrarea în sistem (tendențele sunt de același sens):

$$x \uparrow \uparrow r \cdot y$$

Procedând analog, factorul de amplificare în buclă închisă este

$$A_r = \frac{A}{1 - r \cdot A}$$

În cazul reacției pozitive, există posibilitatea ca numitorul să se anuleze, dacă

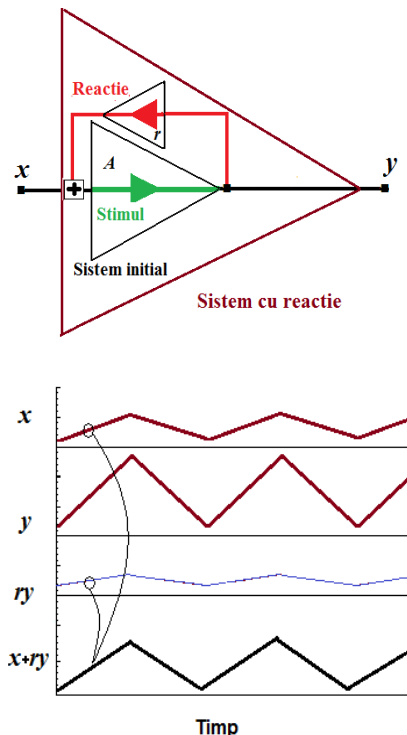
$$r = \frac{1}{A}$$

În acest caz, amplificarea în buclă închisă devine, formal, infinită  $A_r \rightarrow \pm \infty$ , iar sistemul devine *instabil*, intrând în *oscilație*.

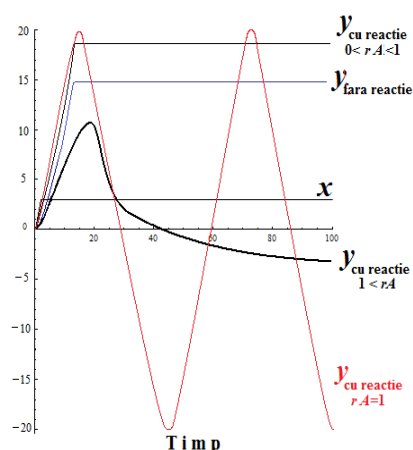
## Observații

- În funcție de mărimea produsului  $r \cdot A$ , există mai multe regimuri posibile (vezi figura). În practică, situația cea mai des întâlnită este  $r \cdot A \nearrow 1$ , când, din cauza unui factor de amplificare mare, sistemul se poate destabiliza, intrând în oscilație și devenind necontrolabil. **Un sistem oscilant este la limita dintre stabilitate și instabilitate.**
- În ingineria electrică și electronică, regimul oscilant este regim *normal* de lucru pentru circuitele oscilante (generatoare de frecvență, ceasuri, invertoare etc.). Practic, deoarece orice amplificare necesită resurse (de ex. energie electrică în cazul amplificatoarelor electronice, forță de muncă în cazul sistemelor economice etc.), factorul de amplificare se va auto-limita superior, astfel ca produsul  $r \cdot A$  va trece, oscilant, prin valoarea unitară (v. figura).

*Reacțiile pozitive sunt reacții anticipative (sau predictive), care măresc responsivitatea sistemului, prin micșorarea timpului caracteristic, dar pot conduce la destabilizarea acestuia.*



În cazul reacției pozitive, stimulul  $x$  este în fază cu semnalul de reacție  $r \cdot y$



## Exemple

1. Un amplificator cu *reacție negativă*, cu factorul de transfer al buclei  $r^- = 0,09$ , are factorul de amplificare în buclă închisă  $A_{r^-} = 10$ . Ce modificări trebuie făcute, pentru a-l transforma în oscilator?

Pentru reacția negativă, relația de calcul este  $A_r = \frac{A}{1 + r^- \cdot A} \Rightarrow A = \frac{A_{r^-}}{1 - r^- \cdot A_{r^-}}$ , de unde rezultă amplificarea în buclă deschisă  $A = 100$ . Pentru a-l transforma în oscilator, trebuie să înlocuim bucla de reacție negativă cu una pozitivă, cu factorul de transfer  $r^+ = \frac{1}{A}$ , deci  $r^+ = 0,01$ .

2. Un amplificator cu *reacție pozitivă*, cu factorul de transfer al buclei  $r^+ = 0,02$ , funcționează în regim de *oscilator*. Ce modificări trebuie făcute, pentru a obține un *sistem amplificator* cu factorul de transfer (amplificare) de 5?

Acesta este cazul invers, în care bucla de reacție pozitivă trebuie înlocuită cu o buclă de reacție negativă. Ca să oscileze, cu bucla dată inițial, amplificatorul, singur, trebuie să aibă factorul de amplificare  $A = \frac{1}{r^+}$ , adică  $A = 50$ . Reacția negativă ar trebui să reducă amplificarea globală până la valoarea cerută  $A_{r^-} = 5$ .

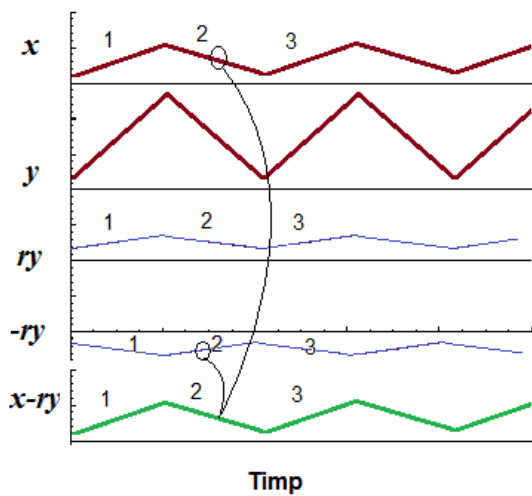
Din relația  $A_{r^-} = \frac{A}{1 + r^- \cdot A} \Rightarrow r^- = \frac{A - 1}{A \cdot A_{r^-}}$ , de unde  $r^- = \frac{49}{50 \cdot 5} \cong 0,2$ .

**Econo-fizică: reacția în sisteme economice.** Sistemele economico-financiare pot fi privite ca circuite cu reacție, unde bucla de reacție este constituită din circuitele de plăți. Parte din banii obținuți din vânzarea pe piață a bunurilor produse se întorc la intrare, pentru aprovizionare. În mod normal, aceasta este o buclă de reacție slab pozitivă  $r \cdot A \ll 1$ . În condiții de optimism exagerat, generat de o expansiune a vânzărilor, există pericolul măririi excesive a lui  $r$ , prin decizii de politică managerială (de exemplu, împrumuturi), astfel că  $r \cdot A \nearrow 1$  și sistemul să devină instabil. În mod normal, există și alte bucle de reacție, de tip reacție negativă, de control (de exemplu, limite de îndatorare, care limitează  $r$ ).

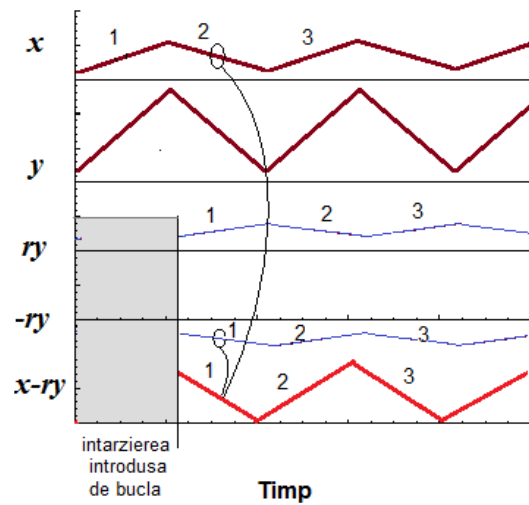
Sistemele economice tind să funcționeze în jurul unui *punct stabil*, aproximativ *staționar*, controlabil prin măsuri de politică monetară, cu rol de reacție negativă. Acesta este *punctul de echilibru* al pieței.

În situațiile reale, există posibilitatea ca o reacție, proiectată pentru a fi negativă, să devină pozitivă. Una dintre posibilități este ilustrată în figura alăturată, unde factorul cheie este  *timpul caracteristic buclei de reacție*, care, până acum, a fost presupus zero. În situațiile reale, acesta nu poate fi neglijat. Spre exemplu, dacă timpul caracteristic se modifică, crescând, de la zero, la jumătate din perioada stimulului, atunci combinația care rezultă devine una specifică reacției pozitive, adică

$$x \uparrow \downarrow r y \quad \Rightarrow \quad x \uparrow \uparrow r y .$$



Combinăție caracteristică reacției negative:  $x$  este în antifază cu  $ry$ ; pentru o vizualizare mai bună, segmentele au fost numerotate



Întârzierea buclei conduce la o combinație caracteristică reacției pozitive:  $x$  ajunge în fază cu varianta întârziată a lui  $ry$

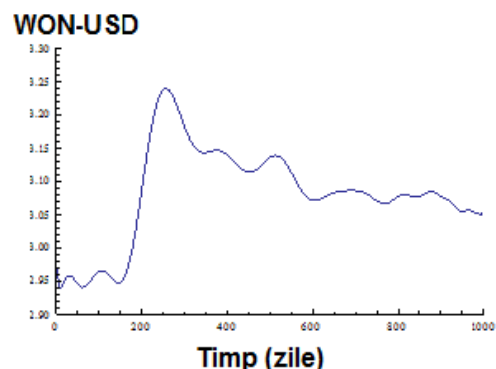
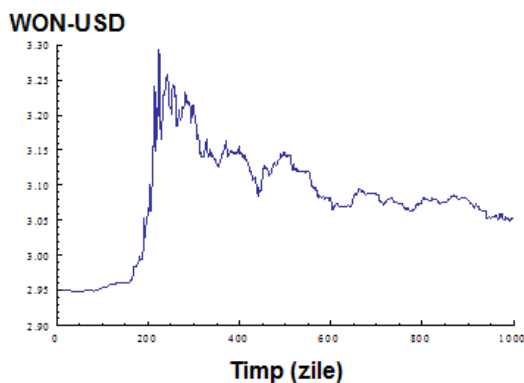
În general, sistemele cu reacție sunt proiectate pentru anumiți timpi caracteristici, cunoscuți din măsurători. Dacă acești timpi se modifică – scad, sau cresc –, atunci se modifică și combinațiile (fazele) în care ajung să se suprapună semnalele, la intrare.

Apariția plășilor electronice a redus timpii caracteristici ai buclelor de reacție negativă, astfel că, în unele situații, *reacția negativă se poate transforma în reacție pozitivă*, iar sistemele economice ajung la limita de stabilitate. Oscilațiile sunt, necontrolabile prin mecanisme cunoscute, efectul fiind acela de *criză*.

O altă buclă de reacție este cea informațională, unde sunt cunoscute cele două tipuri de comportamente, de tip „bears” (comportament circumspect, temător, de tip reacție negativă), respectiv „bulls” (comportament temperamental, riscant și agresiv, de tip reacție pozitivă). Competiția dintre cele două tipuri de reacție are influență foarte mare asupra sistemelor bancare.

**Exemplu:** șoc amortizat în timp.

În figurile de mai jos este ilustrat cursul de schimb al monedei sud coreene (WON) în raport cu dolarul american (USD), la începutul crizei financiare care a lovit Asia de sud-est în anul 1997.



A doua figură este prelucrată, componentele cu variație rapidă (echivalent, cu frecvență mare) fiind înlăturate prin filtrare numerică (program Mathematica).



Abscisa timpului este în zile. Se observă că, după șoc (devalorizare bruscă a monedei americane), oscilațiile au durat circa 700 de zile, adică aproximativ doi ani!

Situația aceasta a fost prezentată la fascicula “Oscilații” – cap. „Oscilații amortizate”.

### Temă

Pe modelul de la Cap. „Oscilații amortizate”, ați putea să indicați factorii care conduc la amortizarea oscilației? Dar pe cei care dau frecvențele proprii de rezonanță?

## II. Contacte între sisteme

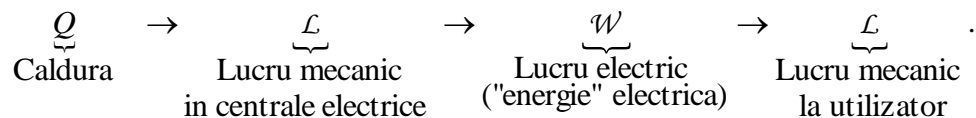
### Problema termodinamicii

Cu excepția confortului personal, care necesită un mediu cu o temperatură cuprinsă între anumite limite (de exemplu în intervalul 15-35°C), în toate activitățile economice (transporturi, mașini electrice etc.) este nevoie de diverse tipuri de mișcare, deci de *lucru mecanic*. Mișcarea vehiculelor, mișcarea sarcinilor electrice în conductoare (curentul electric), propagarea undelor mecanice în medii elastice, sau a undelor electromagnetice (echivalent, a fotonilor) prin fibre optice, sau prin spațiul liber, toate sunt forme de lucru mecanic.

În plus, *întotdeauna lucrul mecanic se poate transforma integral în căldură*, pe când *transformarea inversă nu se poate realiza decât în condiții speciale*, cu un anumit *randament* al transformării.

Acest lucru este ușor de înțeles, dacă reamintim faptul că lucrul este energie ordonată, iar căldura este energie dezordonată<sup>8</sup>.

Schema generală a obținerii lucrului mecanic la utilizator este cea de mai jos:



Problema termodinamicii constă în a găsi condițiile în care se poate realiza transformarea  $Q \rightarrow L$ . Această transformare se realizează cu ajutorul *motoarelor termice*.

În centralele termo-electrice, din căldură se obține lucru mecanic care, prin intermediul generatoarelor electrice este transformat în lucru mecanic electric (mișcarea electronilor în medii conductoare), denumit uzual „energie” electrică. Sub aceasta formă este transportat la locurile de consum, unde, fie este utilizat ca atare, fie este transformat în lucru mecanic propriu zis (cu ajutorul motoarelor electrice, sau alte dispozitive).

Denumirea de „energie” electrică este improprie<sup>9</sup>, deoarece această formă de energie transportabilă nu se poate stoca<sup>10</sup>; ea nu are sens decât dacă există, simultan, atât procesul de producere, cât și cel de consum, așadar este o mărime de proces. Cu această rezervă, vom înțelege prin  $W$  „energia electrică” de proces, de tip lucru (mecanic) electric.

Circa 70% din energia mondială este produsă în centrale termo-electrice, din care aproximativ 12% în centrale nucleare. Celelalte 30 de procente sunt obținute din alte forme de lucru disponibil în natură (hidro, eolian, solar).

Pentru ca schimburile energetice să fie posibile, sistemele trebuie să fie puse în contact unele cu altele. Contactele dintre sisteme pot fi: *contact mecanic* (care permite schimbul de lucru mecanic), *contact termic* (permite schimbul de căldură), *contact electromagnetic* (permite schimbul de lucru electromagnetic – uzual, energie electromagnetică –), *contact chimic* (permite inițierea reacțiilor chimice) etc.

<sup>8</sup> A se vedea fascicula *Mecanică*.

<sup>9</sup> Există și energie electrică în sens propriu, spre exemplu cea existentă în câmpul electric al unui condensator încărcat cu sarcină electrică, sau în câmpul magnetic al unei bobine parcursă de curent electric.

<sup>10</sup> Stocarea în acumulatori se face sub formă de energie chimică.

## Principiul fundamental

În cazul în care nu există niciun fel de contact, sistemul este *izolat*. Sistemul izolat are fluxurile de intrare și de ieșire nule, și permite postularea noțiunii de *stare* (de echilibru intern), în sens propriu, spre deosebire de *starea staționară*, în care fluxurile sunt nenule.

### Principiul fundamental al termodinamicii

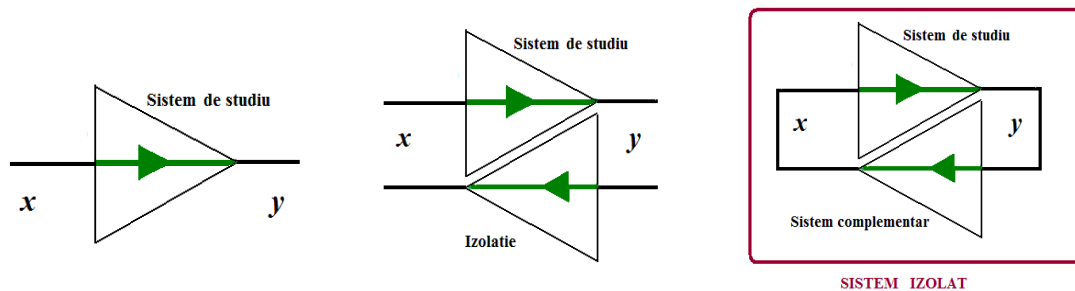
Un sistem fizic izolat ajunge, după un timp caracteristic sistemului, într-o stare (de echilibru intern), pe care o păstrează indefinit.

### Observații

1. “Indefinit” înseamnă atâta timp cât este păstrată izolația. În sens propriu, aceste stări (de echilibru intern) sunt *stările* sistemelor, înțelese în condiții de izolare. O astfel de stare este, în mecanică, starea caracterizată de impuls constant  $\vec{p} = \text{const}$  (mișcare rectilinie și uniformă, în absența interacțiunilor).
2. În fizică, noțiunea de *stare* (de echilibru intern) este înțeleasă în condițiile sistemului izolat. Trebuie făcută distincție între aceste stări și stările staționare, care nu implică, neapărat, izolarea sistemului. Stările staționare sunt stări de *echilibru dinamic*, compatibile cu constrângerile impuse sistemului, prin fluxurile cu mediul exterior. Stările staționare sunt stările interesante, deoarece sunt accesibile măsurătorilor, deci studiilor experimentale. Stările „de echilibru intern”, în sensul principiului fundamental, sunt inaccesibile studiului experimental, din cauza ipotezei făcute asupra izolării sistemului. Totuși, existența lor este importantă, deoarece reprezintă condiția necesară de existență a stărilor staționare (când sistemul este conectat la exterior, prin fluxuri). Dacă nu ar exista stările de „echilibru intern”, atunci nu s-ar putea atinge nicio stare staționară!

Starea sistemului izolat nu poate fi verificată experimental, deoarece orice proces de măsurare ar impune distrugerea izolației. Prin urmare, noțiunea de *sistem (perfect) izolat* este o abstractizare ideatică, inaccesibilă experimental, a cărei consecință *postulată* este aceea că acel sistem, repetam, *izolat*, ar evolua către o stare „de echilibru intern”.

Izolația poate fi privită ca un sistem-oglină, complementar, care admite intrarea  $y$  și ieșirea  $x$ . Sistemul izolat este sistemul compus din sistemul supus studiului, și sistemul complementar.



Pentru sistemele fizice simple, posibilitatea izolării nu se poate face decât în ipoteza că fluxurile  $x$  și  $y$  sunt reversibile, adică orice intrare poate deveni ieșire, și reciproc. Doar în aceasta ipoteză poate fi impusă condiția de anulare a *tuturor* fluxurilor.

Dacă o astfel de izolație poate fi, eventual, imaginată pentru sistemele fizice simple, unde  $x$  și  $y$  pot fi mărimi de același tip (de exemplu, energie), este imposibil ca o astfel de izolație să existe pentru sistemele mai complicate. *Ireversibilitatea* fenomenelor reale este incompatibilă cu existența izolației perfecte. Ipoteza ireversibilității a fost admisă, implicit, în momentul în care s-au declarat legăturile unidirecționale ale sistemului cu exteriorul, sub forma fluxurilor de *intrare*, respectiv de *ieșire*. Dacă un astfel de sistem real, ireversibil, se află într-o stare staționară, izolația nu poate fi impusă decât asupra mărimilor de intrare. Dacă fluxurile de intrare ar fi anulate (formal,  $x=0$ ), după un timp de ordinul celui caracteristic, fluxurile de ieșire ar evolua către  $y=0$ , iar starea în care ajunge sistemul este o stare inertă, inactivă, când toate schimburile devin nule<sup>11</sup>.

## Exemplu

Fie o monedă metalică, așezată pe o tavă de plastic. Presupunem ca sistemul “monedă de metal” este caracterizat de parametrii de control volum, temperatură și masă. Fie valorile acestora, în ordine (cu preciziile indicate implicit, prin numărul de zecimale):

$$V=24,32\text{mm}^3, T=20,12^\circ\text{C}, m=3,1\text{g}.$$

Această stare, staționară, este consecința unor fluxuri care se stabilesc între sistemul în studiu și mediul extern. Moneda absoarbe o parte a radiației electromagnetice incidentă pe ea (atât din domeniul vizibil – lumina din jurul ei, cât și din afara acestuia – unde radio, microunde de la telefonie mobilă, sateliți etc.), și o cedează sub forma de căldură, prin transfer de energie cinetică de agitație termică, la moleculele din aerul înconjurător. Fără a fi evident, mai există și alte schimburi, precum cele de substanțe (atomi de metal care părăsesc moneda, molecule de gaz care se fixează de suprafața metalului, particule elementare care se transferă la, și dinspre monedă), ca și radiație electromagnetică emisă de monedă în toate direcțiile<sup>12</sup>.

Dacă, la un moment dat, spre monedă este direcționat un fascicul laser, fluxurile de intrare în sistemul “monedă de metal” se modifică. Efectul imediat este acela că se vor modifica și valorile celor de ieșire, iar moneda va ajunge, după un timp, într-o nouă stare staționară, caracterizată de valori noi ale parametrilor de control, compatibila cu noile condiții de mediu:

$$V=24,33\text{mm}^3, T=31,22^\circ\text{C}, m=3,1\text{g}.$$

Dacă, acum, presupunem că am duce moneda în spațiul extraterestru, în vid, atunci schimbul de căldură prin transfer de energie cinetică de agitație termică spre exterior nu mai este posibil, deoarece nu există aer; de asemenea, presupunem ca radiația laser a fost înlăturată. Fluxurile de intrare sunt lumina absorbită de la stele și alte radiații cosmice, iar fluxuri de ieșire sunt lumina reflectată și radiația termică. Noua stare staționară va conduce la alte valori ale parametrilor de control, care ar putea fi, de exemplu:

$$V=22,84\text{mm}^3, T=-270,72^\circ\text{C}, m=3,1\text{g}.$$

Pentru a avea o izolare perfectă, ar trebui să putem izola moneda de orice radiație electromagnetică incidentă, care ar putea genera transport de sarcini electrice în interiorul

<sup>11</sup> În cazul sistemelor vii, izolarea este neinteresantă, deoarece un sistem adus într-o astfel de stare de echilibru intern este, de fapt, un sistem „mort”, care nu mai poate fi resuscitat, chiar după ce izolația va fi fost înlăturată.

<sup>12</sup> Numită *radiație termică*, ce se va studia la un capitol ulterior.

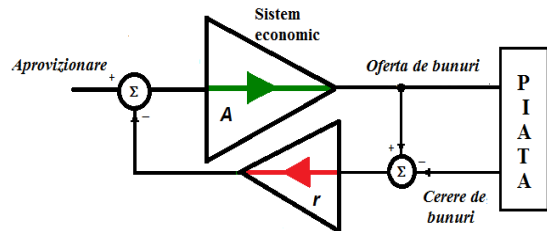
monedei, de neutronii care pot străpunge metalul acesteia, de la un capăt la altul, de interacțiile gravitaționale, care pot produce fricțiuni interne ș.a.m.d. În același timp, radiația termică emegentă de la moneda ar trebui să fie împiedicată (total reflectată înapoi, în interiorul monedei, de ipotetica izolație). Dacă s-ar putea crea un astfel de înveliș, izolator perfect și universal, atunci moneda ar păstra indefinit valorile din momentul realizării izolării (cu o întârziere dată de timpul caracteristic al „sistemului” monedă). În cazul în care o astfel de izolație ar fi realizată, atunci este normal să presupunem că valorile parametrilor de stare s-ar păstra indefinit:

$$V=22,84\text{mm}^3, T=-270,72^\circ\text{C}, m=3,1\text{g}.$$

Dacă, din nou, ipotetic, izolația ar putea afecta, exclusiv, fluxurile materiale și energetice de intrare (care ar fi putut păstra moneda „caldă”), atunci, în lipsa lor, probabil că moneda s-ar răci, temperatura ei tinzând spre zero absolut, după care (ne putem închipui doar!), că s-ar dezintegra, fenomenele următoare fiind neclare, cunoștințele noastre oprindu-se aici<sup>13</sup>.

**Exemplu (econo-fizică):** stări staționare controlate prin reacție negativă.

Fie un sistem economic, care produce bunuri pentru piață, conform schemei din figura alăturată. Diferența dintre *oferta de bunuri* și *cererea de bunuri*, ponderată convenabil cu factorul de transfer  $r$  al rețelei de reacție, influențează *aprovizionarea* sistemului economic pe principiul reacției negative, astfel că *oferta de bunuri* urmărește cererea de pe piață, conform relației



$$\text{Oferta de bunuri} = A[\text{Aprovizionare} - r \times (\text{Oferta de bunuri} - \text{Cererea de bunuri})],$$

de unde

$$\text{Oferta de bunuri} = \frac{A}{1+rA} \times \text{Aprovizionare} + \frac{rA}{1+rA} \times \text{Cererea de bunuri}.$$

Diferența *Oferta de bunuri*–*Cererea de bunuri* se numește, tehnic, *semnal de eroare*, care furnizează informația despre dezechilibrul existent la un moment dat. Reacția este negativă în raport cu *Oferta de bunuri*, creșterea ofertei ducând la scăderea aprovizionării.

Comparând factorul de transfer în buclă deschisă  $A$

$$\frac{\text{Oferta de bunuri}}{\text{Aprovizionare}} = A,$$

cu cel în buclă închisă  $A_r$

$$A_r = \frac{\text{Oferta de bunuri}}{\text{Aprovizionare}} = \frac{A}{1+rA} + \frac{rA}{1+rA} \times \frac{\text{Cererea de bunuri}}{\text{Aprovizionare}},$$

<sup>13</sup> Scenariu cunoscut sub denumirea de „moarte termica” a Universului.

se constată că, față de modificarea introdusă de reacția negativă simplă, aici apare un termen corectiv, care depinde de *Cererea de bunuri* de pe piață, și care tinde să aducă sistemul economic spre punctul de echilibru al pieței.

Formal, pentru  $Aprovizionare = 1$  și  $A \gg 1$ , relația devine

$$\text{Oferta de bunuri} = \text{Cererea de bunuri} + \frac{1}{r}.$$

Ultima relație ilustrează tendința piețelor spre echilibru, adică modul în care oferta urmărește cererea, termenul  $1/r$  indicând fie un exces de ofertă (dacă  $r$  este pozitiv), fie un exces de cerere (dacă  $r$  este negativ). O creștere (scădere) a *Cererii de bunuri* va determina o creștere (scădere) a *Ofertei de bunuri*.

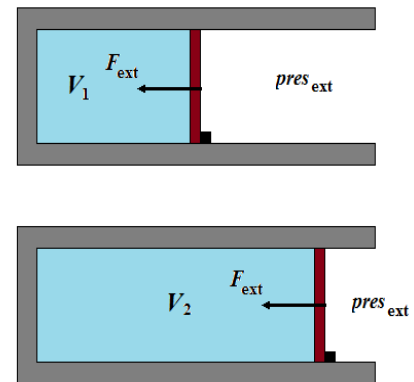
### Lucrul mecanic și contactul mecanic

Lucrul mecanic poate fi schimbat de un sistem cu exteriorul său prin intermediul unui *contact mecanic*, adică un contact care permite schimbul de lucru mecanic. Acest contact este, de obicei, o porțiune mobilă a frontierei sistemului.

Două sisteme care pot schimba lucru mecanic se află în *contact mecanic*.

### Exemple

1. Fie un cilindru cu un perete mobil, de secțiune  $S$ , (fără frecări, de masă neglijabilă), prevăzut cu două piedici (v. figura), care conține un gaz la presiune mare, care se destinde, prin scoaterea primei piedici, de la volumul  $V_1 = 20 \text{ cm}^3$ , la volumul  $V_2 = 34 \text{ cm}^3$ ; detenta se face împotriva presiunii exterioare  $pres_{ext} = 1 \text{ atm}$ .



Definiția lucrului mecanic elementar este consecința definiției sale din mecanică

$$d\mathcal{L} = -F_{ext} \cdot dz = -pres_{ext} \cdot S \cdot dz = -pres_{ext} \cdot dV.$$

Lucrul transferat de sistemul gaz-incintă cu piston, către exterior este

$$\mathcal{L} = -\int_{V_1}^{V_2} pres_{ext} dV = -pres_{ext} (V_2 - V_1), \text{ de unde } \mathcal{L} = -10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times 14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = -1,4 \text{ J}.$$

Lucrul mecanic este cedat de sistem în exterior, gazul din incintă acționând împotriva presiunii din exterior - în cazul acesta cea atmosferică.

2. Analog, lucrul mecanic efectuat de un obiect care ocupă, în aer, la presiune atmosferică normală, un volum  $V = 10 \text{ cm}^3$ , și care, prin încălzire, își mărește volumul cu 1%, este

$$\mathcal{L} = - \int_{V_1}^{V_2} pres_0 dV = -pres_0 \cdot (V_2 - V_1) = -pres_0 \cdot 1,01 \cdot V_1, \text{ de unde}$$

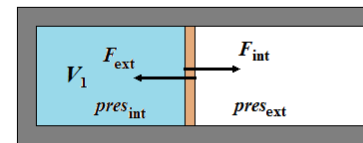
$$\mathcal{L} = -10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 1,01 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 = -1,01\text{J}.$$

### Observații

1. Convenția de semne: lucrul mecanic este pozitiv dacă este primit de sistem (corpul de pompă), și negativ în caz contrar.
2. Presiunea din expresia de calcul a lucrului *nu este* presiunea gazului din corpul cilindric, ci presiunea din exteriorul acestuia, deoarece este vorba de lucrul *efectuat* de gaz asupra mediului exterior. În cazul dintâi, presiunea gazului din incintă este mai mare decât presiunea atmosferică din exterior, pistonul nefiind niciun moment în echilibru mecanic, în timpul mișcării între cele două piedici. Procesul din exemplu este *irreversibil*. Dacă detenta s-ar fi făcut în vid, atunci  $pres_{ext}=0$  și, în consecință,  $\mathcal{L}=0$ , deși presiunea în sistem este nenulă.

### Echilibrul mecanic

Dacă două sisteme, aflate în contact mecanic, nu schimbă lucru mecanic, atunci ele se afla în *echilibru mecanic*. Pistonul mobil din cilindru reprezintă contactul dintre sistemul „gazul din interiorul incintei” și sistemul „aerul atmosferic”. Echilibrul mecanic al pistonului revine la cazul cunoscut din mecanică, acela că rezultanta forțelor care acționează asupra pistonului este nulă  $F_{ext}=F_{int}$ . Ținând cont că forțele acționează de-o parte și de alta a fețelor pistonului, care au aceeași secțiune  $S_{piston}$ , condiția de echilibru mecanic revine la egalitatea presiunilor



Echilibru mecanic  $pres_{int}=pres_{ext}$

$$\frac{F_{ext}}{S_{piston}} = \frac{F_{int}}{S_{piston}} \Rightarrow pres_{ext} = pres_{int}.$$

Așadar, condiția de echilibru mecanic este  $pres_{int}=pres_{ext}$ . Dacă această condiție este îndeplinită, atunci schimbul de lucru mecanic poate avea loc, teoretic, în oricare sens, schimbul fiind *reversibil*; în realitate, schimbul de lucru este, în medie, zero. În modelele fizice se acceptă schimbul reversibil de lucru mecanic dintre sisteme ca un caz limită, în care procesul este *lent* în comparație cu timpul caracteristic al fiecărui sistem, astfel că, în orice moment, se poate considera că  $pres_{int}=pres_{ext}$ .

În cazul relației de calcul a lucrului mecanic s-ar putea considera  $pres_{ext}=pres_{int}$  doar dacă procesul ar fi *reversibil*:

$$d\mathcal{L} = -pres_{ext} \cdot dV = -pres_{int} \cdot dV \text{ doar pentru proces reversibil (foarte lent).}$$

### Căldura și contactul termic

Dacă părți diferite ale unui sistem, *izolat* de exterior, au temperaturi diferite, atunci starea de echilibru intern se va stabili de la sine, după un timp caracteristic. Aceasta evoluție implică un fenomen de omogenizare a energiei cinetice medii de agitație termică; când aceasta stare este atinsă, ea nu se mai poate schimba în mod spontan - repetăm, în ipoteza unui sistem *izolat* -, iar în sistemul global nu se mai poate produce nicio modificare macroscopică. Egalarea energiilor cinetice medii ale moleculelor este rezultatul unui *fenomen de transport* în sistem. Mărimea transportată în cursul stabilirii echilibrului termic este energia cinetică de mișcare dezordonată a moleculelor, urmare a ciocnirilor dintre acestea, prin difuzie termică. La scară macroscopică, această mărime se numește *căldură*.

La fel se întâmplă cu două sisteme între care este posibil schimbul de căldură, cele două sisteme putând fi privite ca părți ale sistemului format din reuniunea celor două componente.

Două sisteme care pot schimba căldură se află în *contact termic*.

Procesele în care este interzis schimbul de căldură se numesc *adiabatic*.

#### Observații

1. Transportul de căldură micșorează energia cinetică de agitație termică mai mare - fie aceasta  $\langle \varepsilon_C \rangle_1$ , și mărește energia cinetică de agitație termică mai mică  $\langle \varepsilon_C \rangle_2$ , până la aceeași valoare finală, de echilibru:  $\langle \varepsilon_C \rangle_1 \searrow \langle \varepsilon_C \rangle_{\text{echilibru}}$  și  $\langle \varepsilon_C \rangle_2 \nearrow \langle \varepsilon_C \rangle_{\text{echilibru}}$ .
2. Transportul energiei cinetice de mișcare dezordonată a moleculelor *nu înseamnă* neapărat și transportul moleculelor. Spre exemplu, între două compartimente, conținând gaze, la temperaturi diferite, se poate transfera căldură printr-un perete metalic subțire. Moleculele de gaz din cele două compartimente nu se amestecă, dar energia lor cinetică de agitație termică se egalizează.
3. Căldura este o mărime macroscopică, extensivă. Schimbul de căldură nu are sens pentru o singură moleculă, ci doar ca medie peste un ansamblu de particule. Căldura este proporțională cu mărimea ansamblului, identificată fie prin cantitatea de substanță din acesta, fie prin masa sa.

Lucrul mecanic și căldura sunt, ambele, mărimi energetice (se măsoară în Joule), și, de asemenea, ambele sunt *mărimi de proces*, adică sunt caracteristice evoluției unui sistem între două stări.

Calitativ, lucrul mecanic diferă de căldură, prin *ordinea* la nivel microscopic. Ordinea se referă la direcțiile de mișcare ale moleculelor, mai exact la orientarea impulsurilor (vitezelor) acestora. Fie un sistem de molecule și fie  $\vec{\pi}_i$  este impulsul moleculei numărul  $i$ . Dacă, macroscopic, sistemul este în repaus, atunci impulsul total  $\vec{p}$  este *nul*

$$\vec{p} = \sum_i \vec{\pi}_i = 0.$$

Sistemul nu poate transfera decât energie cinetică de agitație termică (dezordonată), sub formă de căldură. Dacă, însă, impulsul total  $\vec{p}$  este *diferit de zero*, adică există o componentă nenulă, orientată pe o direcție oarecare, notată  $\Pi_z$ , atunci, la scară



macroscopică, acesta este tocmai impulsul corpului

$$\vec{p} = \sum_i \vec{\pi}_i = \vec{\Pi}_z.$$

În acest caz, sistemul are atât energie cinetică de agitație termică, pe care o poate schimba sub forma de căldură, cât și energie cinetică de mișcare ordonată (în sens mecanic) pe care o poate schimba sub forma de lucru mecanic. În concluzie, lucrul mecanic este schimb de energie *ordonată*, iar căldura este schimb de energie *dezordonată*.

### Echilibrul termic

Dacă între două sisteme, aflate exclusiv în contact termic, nu există schimb de căldură, atunci acestea sunt în *echilibru termic*.

Subliniem faptul că cele două sisteme ar putea schimba căldură, dacă ar fi alte situații fizice, de neechilibru (termic).

### Principiul zero al termodinamicii

Acest principiu postulează existența mărimii fizice *temperatură*. După cum se știe de la Cap. “Structura materiei”, *temperatura* este mărimea fizică ce caracterizează agitația termică a moleculelor, fiind proporțională cu energia cinetică medie de agitație termică a unei molecule  $\langle \varepsilon_c \rangle$ :

$$\langle \varepsilon_c \rangle \sim a \cdot \frac{1}{2} k_B T, \quad [T]_{SI} = K \text{ (Kelvin)}.$$

Constanta de proporționalitate  $k_B$  este *constantă lui Boltzmann*,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ , iar  $a$  depinde de particularitățile moleculei, anume de numărul termenilor pătratici care compun energia cinetică a particulei.

În lumea reală există situații în care o astfel de înțelegere este insuficientă. Temperatura este o măsură a agitației termice, dar *nu este echivalentă* cu aceasta. În consecință, temperatura este un concept mai adânc, ce nu poate fi definit *doar* cu ajutorul agitației termice. Spre exemplu, în cazul particulelor accelerate la viteze foarte mari, unde componenta după direcția de accelerare este mult mai mare decât viteza medie de mișcare dezordonată, temperatura trebuie să depindă de componenta care prevalează, adică de componenta ordonată. Sau, când în afara energiei cinetice a moleculelor, cu care suntem obișnuiți, este nevoie să considerăm și alte componente, precum energia de interacție intra-moleculară, care produce deformări ale atomilor constituenți. Asadar, temperatura caracterizează agitația termică, dar nu numai pe aceasta. Din acest motiv, o altă definiție a temperaturii se face pornind de la considerentele macroscopice experimentale, referitoare la echilibrul termic<sup>14</sup>.

*Echilibrul termic este tranzitiv, în sensul că, dacă două sisteme sunt, fiecare, în echilibru termic cu un al treilea, atunci sunt în echilibru termic între ele.*

---

<sup>14</sup> O astfel de definiție a temperaturii se numește definiție empirică, iar temperatura, temperatura empirică.

Prin urmare, se poate defini o marime fizică, numită temperatură, care are aceeași valoare pentru sistemele aflate în echilibru termic.

### Observații

1. Următoarele afirmații sunt echivalente: „sistemele au aceeași temperatură”, „sistemele sunt în echilibru termic” și „între sisteme aflate exclusiv în contact termic nu există schimb de căldură”.
2. Condiția de echilibru termic este  $T_{\text{sistem1}}=T_{\text{sistem2}}$ . Dacă această condiție este îndeplinită (repetăm, în absența altor tipuri de contacte), atunci schimbul de căldură poate avea loc, teoretic, în oricare sens, schimbul fiind reversibil; în realitate, schimbul de căldură este, în medie, zero.

### Coeficienți calorici

Când căldura schimbată de ansamblu are ca efect modificarea temperaturii sistemului, factorul de proporționalitate se numește capacitate calorică  $C$ , definită de relația

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad [C]_{\text{SI}}=\text{J/K}.$$

Reciproc, modificarea temperaturii de la  $T_1$  la  $T_2$  necesită căldura

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C(T) \cdot dT,$$

de unde, în ipoteza unei capacități calorice constante

$$Q = C \int_{T_1}^{T_2} dT = C(T_2 - T_1).$$

În cazul unui sistem omogen, cum ar fi un corp constituit dintr-o singură substanță, capacitatea calorică a sistemului se poate exprima fie prin cantitatea de substanță  $\nu$  și căldura specifică molară  $C_\nu$  a substanței respective

$$C = \nu \cdot C_\nu, \quad [C_\nu]_{\text{SI}}= \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

fie prin masa sa  $m$  și căldura specifică masică  $C_m$

$$C = m \cdot C_m, \quad [C_m]_{\text{SI}}= \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Capacitatea calorică și căldurile specifice (molară, masică, altele) se numesc, condensat, coeficienți calorici, proprietatea comună a acestora fiind aceea că  $dQ \sim dT$ .

### Exemplu

Un pahar continand 0,2kg de apă este scos din frigider, la temperatura  $T_1=8^\circ\text{C}$ . Acesta se încălzește până la temperatura camerei  $T_2=20^\circ\text{C}$ . Capacitatea calorică a sistemului „pahar cu apă” este  $C=850\text{J/K}$ , iar căldura specifică masică a apei este  $C_m=4185\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Căldura transferată de la aerul din cameră la ansamblul „pahar cu apă” este

$Q_{\text{paharcu apa}} = 850 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 12\text{K} = 10200 \text{ J}$ . Aceasta căldură se repartizează la apa din pahar și la

materialul paharului  $Q_{\text{paharcu apa}} = Q_{\text{apa}} + Q_{\text{pahar}}$ ; apa din pahar primește căldura

$Q_{\text{apa}} = 0,2\text{kg} \cdot 4185 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 12\text{K} = 10044 \text{ J}$ , restul revenind materialului paharului

$Q_{\text{pahar}} = Q_{\text{paharcu apa}} - Q_{\text{apa}} = 156 \text{ J}$ .

### Observație

- Deși nu este evident în exemplul de mai sus, subliniem că toți coeficienții calorici depind de proces. În cazul de mai sus, procesele se produc la presiune constantă (presiunea atmosferică).
- Nu întotdeauna schimbul de căldură conduce, exclusiv, la variații de temperatură.

### Contacte termice și mecanice

Sistemele termodinamice sunt, în general, atât în contact termic, cât și mecanic cu exteriorul, astfel că schimbul de căldură este însoțit de variații de temperatură și de volum.

### Călduri latente

În general, în prezența contactelor mecanice și termice, schimbul de căldură conduce atât la modificarea temperaturii, cât și a volumului:

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial Q}{\partial V} \cdot dV.$$

Prin definiție, *căldura latentă* este căldura schimbată pentru ca volumul să varieze cu o unitate, la temperatură constantă:

$$\Lambda = \left. \frac{dQ}{dV} \right|_{T=\text{constant}} = \frac{\partial Q}{\partial V}, \quad [\Lambda]_{\text{SI}} = \text{J m}^{-3}.$$

Deoarece definiția capacității calorice este

$$C = \frac{dQ}{dT},$$

aceasta se poate scrie în funcție de *capacitatea calorică la volum constant* și de *căldura latentă*

$$C = \underbrace{\frac{\partial Q}{\partial T}}_{\substack{\text{capacitate calorică} \\ \text{la volum constant } C_V}} \cdot dT + \underbrace{\frac{\partial Q}{\partial V}}_{\substack{\text{căldură latentă} \\ \Lambda}} \cdot dV,$$

adică

$$dQ = C_V \cdot dT + \Lambda \cdot dV.$$

Capacitatea calorică într-un proces *arbitrar* se poate exprima în funcție de capacitatea calorică la volum constant și de căldura latentă în procesul respectiv:

$$C = C_v + \Lambda \cdot \frac{dV}{dT}.$$

În cazul *transformărilor de fază*, cum sunt procesele de vaporizare-condensare lichid  $\rightleftharpoons$  vapori, sau topire-solidificare solid  $\rightleftharpoons$  lichid, există atât contact termic, cât și contact mecanic, deoarece volumul substanței se modifică. Schimbul de căldură are loc *la temperatură constantă* și conduce la modificarea volumului sistemului

$$Q|_{T=\text{constant}} = \Lambda \cdot \Delta V.$$

Modificarea volumului se poate exprima și în funcție de masa de substanță care suferă transformarea de fază

$$Q|_{T=\text{constant}} = \Lambda_m \cdot \Delta m$$

unde  $\Lambda_m$  este *căldura latentă masică*, definită prin relația

$$\Lambda_m = \left. \frac{dQ}{dm} \right|_{T=\text{constant}}, \quad [\Lambda_m]_{SI} = \text{J kg}^{-1}.$$

Trecerea de la *căldura latentă* la *căldura latentă masică* se poate face cu ajutorul variației volumului unității de masă a substanței  $\Delta v_m$ :

$$\Lambda_m = \left. \frac{\partial Q}{\partial m} \right|_{T=\text{constant}} = \Delta v_m \cdot \left. \frac{\partial Q}{\partial V} \right|_{T=\text{constant}} = \Delta v_m \cdot \Lambda.$$

### Observație

Deși, formal, au aceeași denumire, unitățile de măsură ale căldurilor latente sunt *diferite*:  $[\Lambda]_{SI} = \text{J/m}^3$  sau, echivalent  $[\Lambda]_{SI} = \text{N/m}^2$ , adică are dimensiune de *presiune*, în timp ce  $[\Lambda_m]_{SI} = \text{J/kg}$ !

### Exemplu

Relația  $Q = \Lambda_m \cdot \Delta m$  este mult mai des utilizată. Trecerea apei din stare lichidă în stare de vapori, prin fierbere<sup>15</sup>, la presiune atmosferică normală, are loc la temperatura constantă  $T=100^\circ\text{C}$ . Căldura latentă de vaporizare a apei este  $\Lambda_m=2,257 \text{ MJ/kg}$ . Prin urmare, căldura necesară unui kilogram de apă, aflat la  $100^\circ\text{C}$ , să se transforme, în totalitate, în vapori, la această temperatură, este  $Q_{\text{lichid} \rightarrow \text{vapori}} = 2,257 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \times 1\text{kg} = 2,257 \cdot 10^6 \text{ J}$ .

Trecerea apei în stare de vapori se face cu modificarea volumului, prin urmare se efectuează și lucru mecanic, care este cedat atmosferei înconjurătoare. Dacă vaporizarea s-ar produce în interiorul unui cilindru cu piston, atunci acest lucru ar deveni evident, deoarece pistonul s-ar

<sup>15</sup> Vezi fascicula „Structura materiei”, Cap.6.

deplasa împotriva presiunii atmosferice.

Pentru a calcula lucrul mecanic schimbat cu atmosfera exterioară, este nevoie să cunoaștem variația de volum; variația volumului unității de masă a apei, în cursul vaporizării prin fierbere,

este  $\Delta v_{m, \text{lichid} \rightarrow \text{vapori}} = \left(\frac{V}{m}\right)_{\text{vapori}} - \left(\frac{V}{m}\right)_{\text{lichid}} = 9,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ , așadar variația totală a volumului

este

$$\Delta V = \left[ \left(\frac{V}{m}\right)_{\text{vapori}} - \left(\frac{V}{m}\right)_{\text{lichid}} \right] \cdot \Delta m, \quad \text{de unde} \quad \Delta V = 9,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \times 1\text{kg} = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{m}^3. \quad \text{În}$$

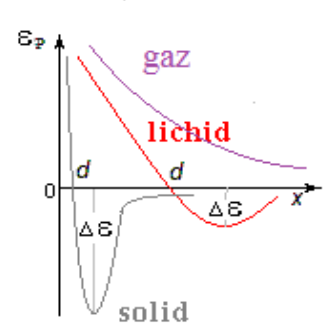
consecință, lucrul mecanic efectuat împotriva presiunii atmosferice este

$$\mathcal{L}_{\text{lichid} \rightarrow \text{vapori}} = -pres_{\text{ext}} \cdot \Delta V = -10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times 9,1 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 = -9,1 \text{ J}.$$

### Observație

Deși procesul este izoterm, se observă că există o diferență semnificativă între căldura primită și lucrul cedat; diferența de energie se regăsește în *energia internă* a sistemului-apă (lichid plus vapori), care, spre deosebire de cazul gazelor ideale, este funcție nu doar de temperatură, ci și de volum.

La scară microscopică<sup>16</sup>, transformarea lichid-vapori necesită compensarea gropilor de energie potențiale inter-moleculare  $\Delta \epsilon$ , adică suma algebrică dintre căldura primită (pozitivă) și lucrul cedat (negativ) trebuie să compenseze exact aceste valori.



<sup>16</sup> Idem.

### III. Mașini termice

#### *Principiul întâi al termodinamicii*

Necesitățile energetice ale societății necesită *lucru mecanic* a cărui obținere nu se poate face, industrial, decât din căldură. Căldura este forma de energie care este disponibilă pe scară largă, pe cand lucrul mecanic este relativ rar, și în cantități insuficiente (eolian, hidro, maree).

*Transformarea căldurii în lucru mecanic se face cu ajutorul motoarelor termice.*

Teoretic, pentru a putea lucra indefinit, funcționarea motoarelor trebuie sa fie repetitivă în timp, adică ciclică. Procesele ciclice sunt importante, deoarece stau la baza funcționării mașinilor termice proiectate de oameni. Dintre acestea, cele mai importante sunt motoarele termice, care, pentru a genera lucru mecanic, utilizează căldură. Alte mașini termice cunoscute sunt *mașina frigorifică și pompa termică*.

#### *Principiul întâi al termodinamicii: energia internă*

În toate procesele de schimb energetic, mai ales cand sistemul supus studiului cedează energie în exterior, se pune problema cât poate ceda, și de unde.

La Cap. „Structura materiei” s-a precizat că energia unui ansamblu de  $N$  elemente poate fi privită ca suma energiilor mecanice ale elementelor (moleculilor) componente,  $\mathcal{E} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$

energiile fiind cele cunoscute: cinetică, și potențială (de interacție, în câmpuri)  $\varepsilon = \varepsilon_C + \varepsilon_P$ . Aceasta abordare ar putea fi insuficientă, fiind extrem de multe interacțiuni care ar trebui luate în considerație (gravitaționale, electromagnetice), atât inter-moleculare, cât și datorită câmpurilor externe; mai mult, moleculele pot reacționa chimic, schimbându-și structura, sau la nivel sub-molecular, se pot produce reacții nucleare, în care însăși substanța se transformă în energie. În ultimele cazuri putem vorbi de potențial chimic și potențial nuclear.

Toate aceste argumente conduc la a scrie o expresie extrem de complicată a energiei unui sistem; din fericire, o cunoaștere completă nu este niciodată necesară. Rezultatele experimentale indică faptul că, în *toate* situațiile concrete, sistemul se comporta ca un rezervor energetic „tampon”. Generalizarea experimentelor a condus la formularea *principiului întâi al termodinamicii*, în sensul afirmării existenței mărimii fizice asociate acestei proprietăți, de rezervor energetic.

*Pentru orice sistem, există o mărime de stare, energia internă  $\mathcal{E}_{int}$ , a cărei variație respectă conservarea energiei:*

$$d\mathcal{E}_{int} = \underbrace{dQ}_{\text{caldura}} + \underbrace{d\mathcal{L}}_{\text{lucrumecanic}} + \underbrace{d\mathcal{W}'_{elmg}}_{\substack{\text{schimb de energie} \\ \text{electromagnetica}}} + \underbrace{d\mathcal{W}'_{ch}}_{\substack{\text{schimb de energie} \\ \text{chimica}}} \dots \text{alte forme energetice de proces}$$

#### Observații

1. Principiul întâi *postulează* existența energiei interne, ca mărime energetică de stare. Principiul ramâne valabil și în cazul dualismului masă-energie.

2. În cazul mașinilor termice, care constituie scopul studiului în capitolul de față, se consideră doar schimburile sub formă de căldură și lucru mecanic (contact termic și contact mecanic):

$$dE_{int} = dQ + dL.$$

Între două stări, notate 1, respectiv 2, relația matematică a primului principiu devine:

$$\Delta E_{int1,2} = Q_{1,2} + L_{1,2}.$$

3. În cazul proceselor *ciclice*, când starea finală coincide cu starea inițială, variația energiei interne este nulă, deși lucrul și căldura sunt, fiecare, nenule:

$$0 = \Delta E_{int \text{ ciclu}} = \underbrace{Q_{\text{ciclu}}}_{\neq 0} + \underbrace{L_{\text{ciclu}}}_{\neq 0}.$$

### Convenția generală de semne

Lucrul mecanic și căldura sunt pozitive dacă sunt primite de sistem, și negative dacă sunt cedate de sistem.

### Exemplu

0,5kg de apă, aflată într-un ibric, ocupă un volum  $V=50\text{cm}^3$ . Prin încălzire, de la  $4^\circ\text{C}$  la  $10^\circ\text{C}$ , apa își mărește volumul cu 1%. Mărimile energetice schimbate de sistemul „apa din ibric” cu atmosfera înconjurătoare, aflată la presiune normală, sunt:

i/ Căldura  $Q=mc(T_{\text{final}}-T_{\text{initial}}) \Rightarrow Q=0,5 \cdot 4180 \cdot 6=12540\text{J}>0$ , căldura este primită de apa din ibric.

$$\text{ii/ } L = - \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} pres_0 dV = -pres_0 \cdot (V_{\text{final}} - V_{\text{initial}}) = -pres_0 \cdot 1,01 \cdot V \Rightarrow$$

$$\Rightarrow L = -10^5 \cdot 1,01 \cdot 5 \cdot 10^{-5} = -5,05\text{J}<0, \text{ lucrul este cedat.}$$

iii/ Variația energiei interne  $\Delta E_{int} = Q + L \Rightarrow \Delta E_{int}=12540-5,05=12534,95\text{J}>0$ , energia internă crește.

Căldura primită se distribuie în mică măsură la lucrul mecanic și cel mai mult la creșterea energiei interne.

### Exemplu

Trecerea apei din stare lichidă în stare de vapori, prin fierbere, la presiune atmosferică normală, are loc la temperatura constantă  $T=100^\circ\text{C}$ . Căldura latentă masică de vaporizare a apei este  $\Lambda_m=2,257\text{MJ/kg}$ . Prin urmare, căldura necesară unui kilogram de apă, ca să se transforme, în totalitate, în vapori, la temperatura constantă de  $100^\circ\text{C}$ , este:

$Q_{\text{lichid} \rightarrow \text{vapori}} = 2,257 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \times 1\text{kg} = 2,257 \cdot 10^6 \text{J}$ . Variația volumului unității de masă a apei, în

cursul vaporizării prin fierbere, este  $\Delta v_{m, \text{lichid} \rightarrow \text{vapori}} = \left(\frac{V}{m}\right)_{\text{vapori}} - \left(\frac{V}{m}\right)_{\text{apa}} = 9,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ .

Lucrul mecanic, efectuat împotriva presiunii atmosferice, prin vaporizare izotermă, completă, a unui kilogram de apă, este:

$$\mathcal{L}_{\text{lichid} \rightarrow \text{vapori}} = -pres_{\text{ext}} \cdot \Delta V = -pres_{\text{ext}} \cdot \left[ \left(\frac{V}{m}\right)_{\text{vapori}} - \left(\frac{V}{m}\right)_{\text{lichid}} \right] \cdot \Delta m, \text{ de unde}$$

$$\mathcal{L}_{\text{lichid} \rightarrow \text{vapori}} = -10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times 9,1 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 = -9,1\text{J}.$$

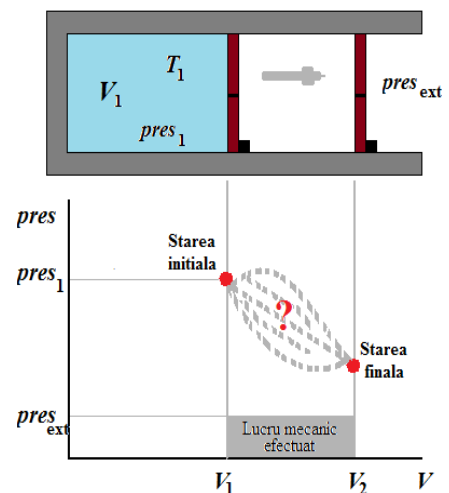
Variația energiei interne se determină din relația  $\Delta \mathcal{E}_{\text{int}}_{\text{lichid} \rightarrow \text{vapori}} = Q_{\text{lichid} \rightarrow \text{vapori}} + \mathcal{L}_{\text{lichid} \rightarrow \text{vapori}}$ , de

unde  $\Delta \mathcal{E}_{\text{int}}_{\text{lichid} \rightarrow \text{vapori}} = Q_{\text{lichid} \rightarrow \text{vapori}} + \mathcal{L}_{\text{lichid} \rightarrow \text{vapori}} = 2,257 \cdot 10^6 \text{J} - 9,1\text{J} \cong 2,257 \cdot 10^6 \text{J}$ .

### Procese quasistatice-reversibile

Un proces constă în evoluția sistemului între două stări, denumite convențional *starea inițială* și *starea finală*. Acestea sunt stări complet determinate de proprietățile *cunoscute* ale sistemului, prin *măsurarea* mărimilor fizice asociate proprietăților (parametrilor de stare). Între stările inițială și finală, parametrii de stare au valori incerte, dacă nu se pot măsura, sau dacă măsurătorile nu dau rezultate reproductibile.

Importanța proceselor reversibile constă în aceea că **mărimile fizice pot fi măsurate și cunoscute**, nu neapărat că procesele vor fi parcurse efectiv în sens invers. **Doar în această situație se poate vorbi de presiune și temperatură, și este posibil calculul mărimilor energetice  $\mathcal{L}$  și  $Q$** . Fundamentarea teoretică și proiectarea mașinilor termice nu poate fi făcută în afara acestor concepte.



Este un nonsens ca cineva, care a ajuns de la Ploiești la București, să se întoarcă pe *același* drum, de la București la Ploiești, dacă *nu cunoaște* care a fost drumul la venire. Spre exemplu, presiunea și temperatura, care caracterizează echilibrul mecanic, respectiv termic, nu pot fi măsurate în cursul detentei bruște a gazului împotriva presiunii exterioare (v. fig. anterioară). Acesta este un proces *irreversibil*. Prin urmare, doar în situația în care procesul direct ar fi cunoscut, ar putea fi parcurs, eventual, în sens invers.

Procesele *reversibile* reprezintă o idealizare a proceselor reale, când evoluția ar avea loc suficient de lent, încât toate stările intermediare să poată fi cunoscute, prin măsurători



nechivoce. Așadar, o condiție pentru reversibilitate este aceea ca stările intermediare să fie staționare în comparație cu timpul necesar măsurărilor. Din acest motiv, procesele se mai numesc *cvasistatice*.

În cele ce urmează, vom accepta că expresiile *proces cvasistatic* și *proces reversibil* au același înțeles.

Variația energiei interne în procese cvasistatice-reversibile se scrie fără a mai specifica faptul că presiunea este cea din exteriorul sistemului, din moment ce aceasta este egală cu cea exercitată de sistem:

$$dE_{int} = \underbrace{C_V \cdot dT + \Lambda \cdot dV}_{dQ} - \underbrace{pres \cdot dV}_{-dL},$$

sau

$$\frac{\partial E_{int}}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial E_{int}}{\partial V} \cdot dV = C_V \cdot dT + (\Lambda - pres) \cdot dV$$

### Observații: procese reversibile simple

1. Proces *izoterm*,  $dT=0$ :

$$dE_{int}|_{T=\text{constant}} = dQ|_{T=\text{constant}} + dL, \text{ sau } \frac{\partial E_{int}}{\partial V} \cdot dV = \Lambda \cdot dV - pres \cdot dV.$$

*Procesul izoterm este singurul proces în care căldura se poate transfera în mod reversibil, deoarece nu implică modificarea temperaturii.*

2. Proces *adiabatic*,  $dQ=0$ , deci  $dE_{int} = dL$ . Deși nu există contact termic, modificarea volumului poate conduce la modificarea temperaturii sistemului:

$$\frac{\partial E_{int}}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dV} \cdot dV + \frac{\partial E_{int}}{\partial V} \cdot dV = -pres \cdot dV.$$

Consecință - accesibilitatea stărilor<sup>17</sup>:

*Între două stări date, caracterizate de temperaturile  $T_1$  și  $T_2$ , singurul proces care permite transferul reversibil de căldură este cel compus din două procese simple, unul izoterm, în care are loc schimbul de căldură, și unul adiabatic, în care are loc tranziția de  $T_1$  la  $T_2$ .*

3. Alte procese simple sunt:

i/ Procesul *izocor*,  $dV=0$ :

$$dE_{int}|_{V=\text{constant}} = dQ|_{V=\text{constant}}, \text{ sau } \frac{\partial E_{int}}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial E_{int}}{\partial V} \cdot \frac{dV}{dT} dT = C_V \cdot dT;$$

ii/ Procesul *izobar*,  $pres=\text{constant}$ , unde condiția  $d(pres)=0$  trebuie exprimată în mod convenabil, în funcție de ecuația termică de stare a sistemului.

---

<sup>17</sup> Cunoscut sub denumirea completă *accesibilitatea stărilor adiacente*.

## Motoare termice

Reamintim problema termodinamicii, care constă în a găsi condițiile în care se poate realiza transformarea căldurii în lucru mecanic  $Q \rightarrow L$ , printr-un proces neîntrerupt, așadar repetitiv (ciclic).

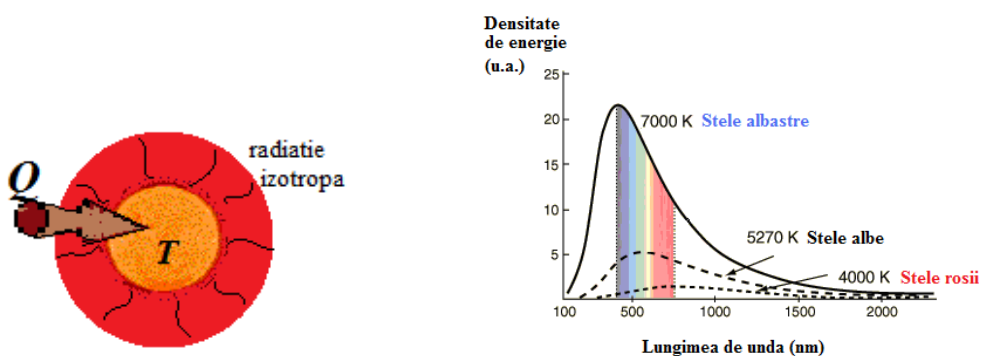
Motoarele termice sunt sisteme (mașini) care furnizează lucru mecanic, pe seama căldurii absorbite de la o sursă de căldură, aflată la o temperatură înaltă (ardere de combustibili fosili, reacții nucleare exoterme etc.).

Una dintre condițiile esențiale pentru a funcționa, teoretic indefinit (practic, timp îndelungat), este aceea de a funcționa ciclic, adică proprietățile lor să se reproducă periodic.

Funcționarea ciclică este impusă de necesități practice; spre exemplu, o funcționare aciclică ar impune existența unui piston de lungime infinită, ceea ce este imposibil. În situațiile reale, după detentă, când se produce lucru mecanic, pistonul trebuie readus în starea inițială, de unde ciclul se reia.

Nu toate sistemele care generează lucru mecanic sunt *motoare termice*. Spre exemplu, există sisteme cu funcționare aciclică: acestea preiau alte forme de energie ordonată, pe care o transformă în lucru mecanic, care, ulterior, este transformat în energie electrică (lucru electric), ce poate fi transportată și utilizată la consumatori. Astfel de sisteme sunt *turbinele eoliene*, care preiau o parte din energia cinetică a aerului, sub formă de lucru mecanic, sau *celulele solare*, care preiau o parte din energia electromagnetică de la Soare și o convertesc direct în energie electrică.

Un exemplu de sistem cu funcționare aciclică, ce convertește o parte a căldurii absorbite în energie electromagnetică, este plasma generată termic (focul), în urma reacțiilor puternic exoterme, de oxidare a combustibililor. În locul plasmei, se poate imagina orice alt sistem, cum ar fi, spre exemplu, un metal încins, sau Soarele, unde plasma este produsă prin reacții nucleare de fuziune. În general, orice corp, menținut la o temperatură oarecare, emite, în mod izotrop, energie electromagnetică repartizată în tot spectrul, cu un maxim dependent de temperatura la care se află corpul.



Aceasta este *radiația termică de echilibru*. Cu cât mai mare temperatura corpului, cu atât mai înaltă frecvența maximului (echivalent, mai mică lungimea de undă). În termeni de lungime de undă  $\lambda$ , acest lucru este exprimat de *legea de deplasare Wien* (v. figura)

$$\lambda_{\max} T = 2,898 \text{ m} \cdot \text{K}.$$

Această lege stă la baza pirometriei optice, prin care se măsoară, la distanță, temperaturile corpurilor. Mai jos este ilustrat un exemplu de clasificare a stelelor, după temperatura lor de culoare.

Temperatura stelei (K)	50000-28000	28000-10000	10000-7500	7500-6000	6000-4900	4900-3500	3500-2000
Culoarea	Albastre	Albastru-albe	Albe	Alb-galbene	Galbene	Oranj	Roșii

### Principiul al doilea al termodinamicii

Motorul termic este o mașină termică, cu funcționare ciclică, ce produce lucru mecanic, pe seama căldurii absorbite:

$$\underbrace{Q_{\text{ciclu}}^+}_{\text{absorbit de motor}} \rightarrow \underbrace{L_{\text{ciclu}}^-}_{\text{generat de motor}} .$$

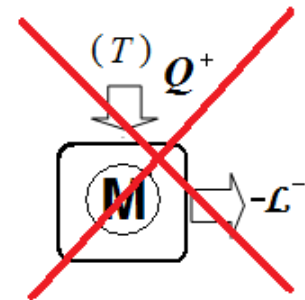
Ecuția principiului întâi, scrisă pe un ciclu complet, are forma:

$$0 = \underbrace{Q_{\text{ciclu}}^+}_{\text{absorbit de motor}} + \underbrace{L_{\text{ciclu}}^-}_{\text{generat de motor}} ,$$

unde variația energiei interne pe ciclu este nulă, și unde s-a marcat pe fiecare termen semnul algebric *dorit* pentru lucru mecanic și căldură.

Toate încercările de a transforma **complet** căldura în lucru mecanic, printr-un **proces ciclic**, au dat rezultate **negative**. Altfel spus, nu se pot obține niciodată 100J lucru mecanic din transformarea completă, printr-un proces ciclic, a 100J căldură, absorbită de la un singur termostat, cu temperatura  $T$ . Deși permisă de principiul întâi, relația de mai jos **nu** poate avea loc

$${}^T Q_{\text{ciclu}}^+ = -L_{\text{ciclu}}^- \quad \text{IMPOSIBIL!}$$



### Observație

Transformarea inversă *este posibilă*. Întotdeauna lucrul mecanic se poate transforma, integral, în căldură, printr-un proces ciclic.

Rezultatul acestor experiențe a condus la formularea principiului al doilea al termodinamicii.

*Este imposibil să existe un proces ciclic, al cărui unic rezultat să fie transformarea completă, în lucru mecanic, a căldurii primite de la o singură sursă cu temperatură uniformă.*

Altfel spus, nici un motor nu poate converti, *în totalitate*, energia dezordonată în energie ordonată, printr-un proces ciclic.

Consecințele acestei stări de lucruri sunt acelea că trebuie să existe *cel puțin două* temperaturi de lucru, iar căldura primită, pe un ciclu complet, este întotdeauna *mai mare* decât lucrul

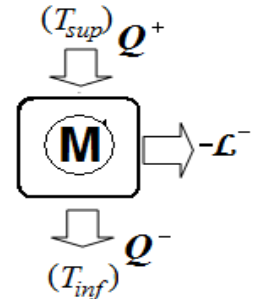
mecanic generat de motor (în valori absolute)

$${}^T Q_{\text{absorbit pe ciclu}}^+ > -\mathcal{L}_{\text{ciclu}}^-$$

Diferența (în valori absolute) dintre căldura absorbită de motor, pe un ciclu, de la termostatul cu temperatura  $T_{sup}$ , și lucrul cedat, se reîntoarce în mediul exterior, tot sub formă de căldură, dar la o temperatură mai joasă  $T_{inf}$ , cu respectarea conservării energiei

$${}^{T_{sup}} Q_{\text{absorbit pe ciclu}}^+ + {}^{T_{inf}} Q_{\text{cedat pe ciclu}}^- = -\mathcal{L}_{\text{ciclu}}^-$$

Deoarece în toate procesele naturale căldura se transferă de la sistemul cu temperatura mai mare spre cel cu temperatura mai mică, este clar că aceasta căldură, dată înapoi în mediu, este inutilizabilă din punct de vedere al obținerii lucrului mecanic, cu ajutorul *aceluiași* motor.



### Randamentul motoarelor termice

Randamentul motorului termic este definit de relația

$$\eta = \frac{-\mathcal{L}_{\text{ciclu}}^-}{{}^T Q_{\text{absorbiticiclu}}^+}$$

### Observații

1. Randamentul motorului este întotdeauna *subunitar*:  $\eta < 1$ . Într-adevar, ținând cont de bilanțul energetic pe un ciclu

$$0 = \Delta E_{\text{int ciclu}} = {}^{T_{sup}} Q_{\text{absorbiticiclu}}^+ + {}^{T_{inf}} Q_{\text{cedat ciclu}}^- + \mathcal{L}_{\text{cedat ciclu}}^-$$

expresia randamentului devine

$$\eta = \frac{{}^{T_{sup}} Q_{\text{absorbiticiclu}}^+ + {}^{T_{inf}} Q_{\text{cedat ciclu}}^-}{{}^{T_{sup}} Q_{\text{absorbiticiclu}}^+} = 1 + \underbrace{\frac{{}^{T_{inf}} Q_{\text{cedat ciclu}}^-}{{}^{T_{sup}} Q_{\text{absorbiticiclu}}^+}}_{<0} < 1.$$

2. Din punct de vedere al utilității pentru transformarea în lucru mecanic, căldura cedată este o energie pierdută, deoarece recuperarea se face la o temperatură *mai mică*, și nu se poate transfera, spontan, la temperatură mai înaltă. După cum se știe, transportul *spontan* de căldură are loc dinspre zona cu temperatură mai mare, către zona cu temperatură mai mică<sup>18</sup>.

### Exemplu

Randamentul unui motor termic care absoarbe 1MJ pe un ciclu, și cedează 760kJ, va fi:

$$\eta = \frac{-\mathcal{L}_{\text{ciclu}}^-}{{}^{T_{sup}} Q_{\text{absorbiticiclu}}^+} \quad \text{sau} \quad \eta = \frac{{}^{T_{sup}} Q_{\text{absorbiticiclu}}^+ + {}^{T_{inf}} Q_{\text{cedat ciclu}}^-}{{}^{T_{sup}} Q_{\text{absorbiticiclu}}^+} = 1 + \frac{{}^{T_{inf}} Q_{\text{cedat ciclu}}^-}{{}^{T_{sup}} Q_{\text{absorbiticiclu}}^+},$$

<sup>18</sup> Vezi capitolul *Fenomene de transport*.

de unde

$$\eta = 1 - \frac{760\text{kJ}}{1000\text{kJ}} = 0,24 \text{ sau } 24\%.$$

### Mașini frigorifice și pompe termice

Ambele tipuri de mașini absorb căldură de la sursa rece și cedează căldură sursei calde, pe seama unui lucru mecanic furnizat sistemului de un compresor.

În cazul frigiderului, efectul dorit este preluarea căldurii de la sursa rece, pe când în cazul pompei termice, efectul util este cel de cedare a căldurii la sursa caldă. Frigiderul urmărește să mențină o temperatură scăzută în camera frigorifică, în timp ce pompa termică încălzește spațiile de desfășurare a activităților. Din cauza complementarității lor, se poate folosi un singur sistem, cu dublu scop.

Eficiența unui refrigerator, este raportul dintre căldura extrasă în cursul unui ciclu de la “sursa rece”  $Q^-$  și lucrul  $L^+$  primit din exterior

$$k_r = \frac{T_{mf} Q_{\text{absorbitciclu}}^+}{L_{\text{ciclu}}^+}.$$

Analog, coeficientul de performanță al pompei termice  $k_p$  se definește prin raportul dintre căldura furnizată camerei de încălzit (sursa caldă) și lucrul consumat

$$k_p = \frac{-T_{sup} Q_{\text{cedat ciclu}}^-}{L_{\text{ciclu}}^+}.$$

### Observații

1. Eficiența, respectiv coeficientul de performanță, pot fi supraunitare.
2. Toate realizările practice ale mașinilor termice folosesc reacția negativă, care controlează punctul de funcționare (starea staționară).

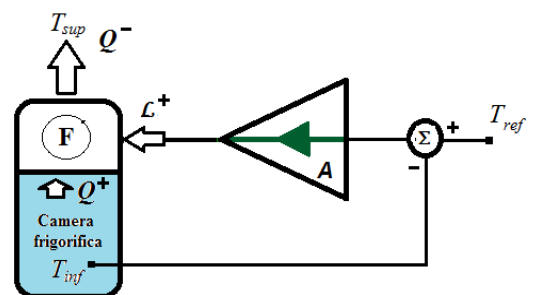
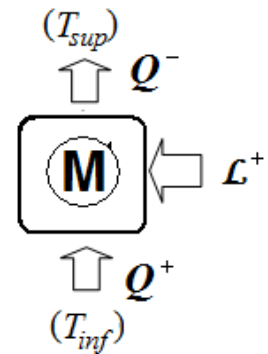
Un exemplu tipic este *termostatul* frigiderelor (v. figura)

$$L^+ = A \times (T_{ref} - T_{inf}),$$

unde  $T_{inf}$  depinde liniar de  $Q^+$ , prin capacitatea calorică a camerei frigorifice

$$T_{inf} = T_C - \frac{1}{C} Q^+.$$

Temperatura  $T_C$  este nerelevantă, depinzând de condițiile inițiale, fiind temperatura inițială a camerei frigorifice.



În sfârșit, ținând cont de expresia eficienței

$$k_r \mathcal{L}^+ = Q^+,$$

rezultă că expresia temperaturii incintei se poate scrie sub forma:

$$T_{inf} = \frac{1}{1 + \frac{C}{Ak_r}} T_{ref} + \frac{1}{1 + \frac{C}{k_r A}} T_C.$$

Dacă  $A$  este dimensionat astfel încât  $Ak_r \gg C$ , atunci temperatura camerei frigorifice urmărește temperatura de referință fixată de termostat:

$$T_{inf} \equiv T_{ref}.$$

## Exemple

1. Eficiența unui frigider care absoarbe 760J căldura pe un ciclu de la sursa rece, și cedează în exterior 1000J căldură, va fi:

$$k_r = \frac{T_{inf} Q_{\text{absorbitciclu}}^+}{\mathcal{L}_{\text{ciclu}}^+} = \frac{T_{inf} Q_{\text{absorbitciclu}}^+}{-T_{inf} Q_{\text{absorbitciclu}}^+ - T_{sup} Q_{\text{cedat ciclu}}^-}.$$

Numeric, se obține

$$k_r = \frac{760}{-760 + 1000} = 3,17.$$

A se observa că, pentru funcționare, frigiderul trebuie să utilizeze 240J lucru mecanic pe fiecare ciclu; acest lucru mecanic este furnizat de un compresor pus în mișcare de un motor electric.

2. Dacă frigiderul ar fi utilizat ca pompă termică, atunci coeficientul de performanță al pompei ar fi

$$k_p = \frac{-T_{sup} Q_{\text{cedat ciclu}}^-}{\mathcal{L}_{\text{ciclu}}^+} = \frac{-T_{sup} Q_{\text{cedat ciclu}}^-}{-T_{inf} Q_{\text{absorbitciclu}}^+ - T_{sup} Q_{\text{cedat ciclu}}^-},$$

de unde

$$k_p = \frac{1000}{-760 + 1000} = 4,17.$$

## Scala termodinamică de temperatură

Marimea fizică *temperatură* este postulată de principiul zero, ca măsură a proprietății *echilibru termic*. Scala temperaturilor a fost aleasă, până acum, arbitrar, în funcție de două referințe, dependente de substanța termometrică. Teoria motoarelor termice indică însă că există o referință *independentă* de substanța termometrică: aceasta este *zero absolut*, inaccesibil

experimental. La zero absolut, agitația termică, așa cum este înțeleasă în prezent, își pierde sensul.

### Motoare ideale (Carnot)

Motoarele ideale sunt cele care se pot proiecta, pe baza unui model teoretic, așadar **care trebuie să funcționeze exclusiv reversibil**, adică toate procesele care compun ciclul de funcționare să fie reversibile (și **nu** cele care ar putea avea randament unitar, care **nu pot exista!**).

Deoarece funcționarea motoarelor impune existența a (cel puțin) două schimburi de căldură, la (cel puțin) două temperaturi diferite, cazul cel mai simplu este cel în care sunt implicate *doar două* schimburi de căldură, și *doar două* temperaturi diferite:  $T_{sup}$  și  $T_{inf}$ . Conform observației privind accesibilitatea stărilor adiacente, cel mai simplu proces ciclic reversibil care îndeplinește aceste condiții este compus din două succesiuni de procese simple: izotermă+adiabată, urmat de încă o izotermă+adiabată. Procesele izoterme fac posibile schimburile reversibile de căldură cu cele două termostate obligatorii,  $T_{sup}$  și  $T_{inf}$ , impuse de principiul al doilea, iar procesele adiabatică sunt necesare pentru trecerea, o dată de la  $T_{inf}$  la  $T_{sup}$ , și încă o dată, înapoi, de la  $T_{sup}$  la  $T_{inf}$ . Acesta este ciclul este *ciclul Carnot*, care definește motorul Carnot ideal.

În oricare alte procese de trecere între  $T_{sup}$  și  $T_{inf}$ , care ar avea loc cu schimb de căldură, temperatura substanței de lucru a motorului nu ar fi aceeași cu cea a sursei exterioare, așadar echilibrul termic nu s-ar putea stabili, iar temperatura substanței de lucru nu ar putea fi definită, procesul fiind ireversibil.

### Randamentul motorului ideal

Se poate arăta<sup>19</sup> că randamentul motorului Carnot este *independent* de substanța de lucru, depinzând doar de temperaturile celor două surse:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 + \frac{T_{inf} Q_{\text{cedat ciclu}}^-}{T_{sup} Q_{\text{absorbit ciclu}}^+} = 1 + f(T_{inf}, T_{sup}).$$

### Etalonarea Kelvin: scala absolută a temperaturilor

Kelvin a propus pentru funcția  $f$  din expresia randamentului motorului Carnot expresia

$$f(T_{inf}, T_{sup}) = -\frac{T_{inf}}{T_{sup}},$$

unde temperatura  $T$  se numește *temperatura absolută*.

Propunerea este justificată<sup>20</sup> de următorul raționament: deoarece schimburile reversibile de căldură se fac, exclusiv, în procesele izoterme, înseamnă că

<sup>19</sup> Vezi, de exemplu, C.P. Cristescu, E. Scarlat *Sisteme de particule și sisteme termodinamice*, ConPhys, 1999.

<sup>20</sup> Pentru demonstrația riguroasă a se vedea G.Moisil, *Termodinamică*, ed. Academiei, 1980.

i/  ${}^{T_{sup}}Q_{\text{absorbitciclu}}^+ = Q_{\text{proces izoterm}}^+(T_{sup})$ , deci căldura primită (reversibil) pe izoterma  $T_{sup}$  depinde doar de temperatura  $T_{sup}$  (și nu de vreo diferență de temperaturi!),

și

ii/  ${}^{T_{inf}}Q_{\text{cedat ciclu}}^- = Q_{\text{proces izoterm}}^-(T_{inf})$ , deci căldură cedată (reversibil) pe izoterma  $T_{inf}$  depinde doar de temperatura  $T_{inf}$  (din nou, nu de vreo diferență de temperaturi!).

Deoarece căldura este mărime de proces, înseamnă că cealaltă stare de referință este implicită, anume o stare caracterizată de un **zero absolut**  $T=0$ ; prin urmare, pe izoterma de zero absolut, schimbul de căldură este nul.

### Gradul Kelvin

Pentru a stabili mărimea unui Kelvin, s-au măsurat căldurile schimbate pe un ciclu Carnot funcționând cu o izotermă la temperatura punctului triplu al apei (temperatura la care apa se găsește în echilibru cu gheața și cu vaporii de apă), iar cu cealaltă la temperatura de fierbere a acesteia, la presiune normală. Raportul celor două călduri a fost

$$\frac{{}^{T_{inf}}Q_{\text{punct triplu}}^-}{{}^{T_{sup}}Q_{\text{fierbere}}^+} = -\frac{1}{1,366}, \text{ deci } \frac{T_{\text{punct triplu}}}{T_{\text{fierbere}}} = -\frac{1}{1,366}.$$

Pentru ca toate formalismele să rămâna valabile, s-a ales ca *intervalul* de un grad Kelvin să fie egal cu *intervalul* de un grad Celsius. Așadar

$$\frac{T_{\text{punct triplu}}}{T_{\text{punct triplu}} + 100} = -\frac{1}{1,366},$$

de unde, rezolvând, se obține  $T_{\text{punct triplu}}=273,16\text{K}$ .

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

Deoarece temperatura atribuită punctului triplu al apei este  $0,01^\circ\text{C}$ , relația dintre temperatura în scara Celsius și temperatura în scara absolută  $T$  va fi

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

Deși zero absolut este inaccesibil experimental, există temperaturi absolute negative; trecerea de la temperaturi absolute pozitive la temperaturi absolute negative (și reciproc) se face prin singularitatea<sup>21</sup>  $+\infty/-\infty$ .

<sup>21</sup> Asemănător discontinuității funcției tangentă în punctul  $\pi/2$ .



## Entropia

În cele ce urmează, se va presupune ca procesele sunt exclusiv reversibile, dacă nu este menționat în mod expres altceva.

Proprietatea energiei, de a fi ordonată, sau dezordonată, a făcut necesara postularea unei mărimi fizice noi, care să măsoare cantitativ gradul de dezordine din sistem: *entropia*.

Deși nu este evident în acest moment, postularea existenței acestei mărimi este o altă formă a enunțului principiului al doilea al termodinamicii.

Există o *mărimă fizică de stare*, *entropia S*, a cărei variație în procesele adiabatic reversibile este nulă:

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad [S]_{SI} = J/K.$$

Entropia este asociată proprietății de ordonare a componentelor sistemului. Variația de entropie exprimă cantitativ *variația stării de ordine* din sistem.

Variația entropiei între două stări, notate 1 și 2, este

$$\Delta S_{1,2} = \int_1^2 \frac{1}{T} dQ,$$

unde căldura se poate exprima convenabil, în funcție de procesele care au loc în sistem; spre exemplu, dacă stările au temperaturi diferite, atunci

$$\Delta S_{1,2} = \int_1^2 \frac{1}{T} dQ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} C(T) dT.$$

Dacă este vorba de un proces izoterm, atunci

$$\Delta S_{1,2} = \int_1^2 \frac{1}{T} dQ = \frac{Q_{1,2}}{T}.$$

Dezordinea crește când  $\Delta S > 0$ , adică atunci când căldura este primită de sistemul motor  $dQ > 0$  (temperatura  $T$  fiind pozitivă). În procesele adiabatic (reversibile) variația de entropie este nulă  $\Delta S = 0$ .

Este ușor de imaginat de ce crește entropia unui sistem atunci când primește izoterm căldură. Spre exemplu, dacă un gaz ideal primește căldură, iar temperatura sa nu se modifică, înseamnă ca *efectuează* lucru mecanic, *mărindu-și* volumul  $V_{final} > V_{initial}$

$$0 = \Delta E_{int} = \underbrace{T \cdot \Delta S}_{>0} + \underbrace{\mathcal{L}}_{<0}.$$

Asta înseamnă că densitatea de particule din unitatea de volum  $n$  scade, sau, echivalent, volumul mediu pe particulă crește, sau, încă, probabilitatea de a găsi o particulă în unitatea de volum scade.

Deoarece schimbul de căldură poate fi însoțit atât de variații de temperatură, cât și de variații de volum, conform relației cunoscute

$$T \cdot dS = dQ = C_V \cdot dT + \Lambda \cdot dV ,$$

înseamnă că variația de entropie depinde, la rândul ei, atât de variația de temperatură, cât și de variația de volum; dezordinea crește când crește fie temperatura, fie volumul, fie ambele:

$$dS = C_V \cdot \frac{dT}{T} + \Lambda \cdot \frac{dV}{T} .$$

Pe un ciclu în care starea inițială coincide cu cea finală, variația de entropie a substanței de lucru a motorului (oricare ar fi aceasta), este nulă, ca și variația energiei interne. Mai mult, dacă, de-a lungul ciclului, schimbul de căldură cu fiecare dintre cele două surse are loc la temperatura constantă a fiecăreia, atunci:

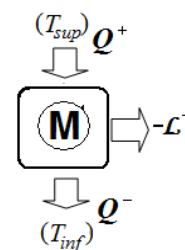
$$0 = \Delta S_{\text{ciclu motor}} = \frac{Q^+}{T_{sup}} + \frac{Q^-}{T_{inf}} .$$

Variația de entropie a *mediului* exterior motorului, care conține cele două termostate, va fi, de asemenea, nulă

$$\Delta S_{\text{mediu exterior}} = \frac{Q^-}{T_{sup}} + \frac{Q^+}{T_{inf}} = -\Delta S_{\text{ciclu motor}} = 0 ,$$

unde s-a ținut cont de convenția de semne având ca referință mediul exterior (se modifică sensurile schimburilor de căldură, deci semnele algebrice ale termenilor). Mediul exterior cedează căldura  $Q^-$  la temperatura  $T_{sup}$  și primește căldura  $Q^+$  la temperatura  $T_{inf}$ .

**Variația de entropie în procese ireversibile.** În motoarele reale, schimburile de căldură sunt ireversibile, deoarece sistemele nu se află la echilibru termic. Din punct de vedere al substanței de lucru a motorului, căldura primită de la sursa caldă se face la temperatură nedefinită  $T_{motor}$ , despre care nu putem afirma decât că  $T_{motor} < T_{sup}$ , deoarece în niciun moment substanța de lucru nu se află la echilibru termic cu termostatul  $T_{sup}$ ; analog, căldura cedată sursei reci are loc, de asemenea, la temperaturi necunoscute ale substanței de lucru, despre care nu se poate afirma decât că  $T_{motor} > T_{inf}$ . Deoarece entropia este mărime de stare, iar motorul funcționează ciclic,  $\Delta S_{\text{motor}}|_{\text{ciclu}} = 0$ . Din punctul de vedere al mediului, situația nu este aceeași, după cum este ilustrat în ecuațiile de mai jos, unde membrul drept se referă la motor, iar membrul stâng la mediul exterior (cu referire la figura alăturată):



$$\underbrace{\frac{-Q^+}{T_{sup}}}_{\text{variație de entropie a mediului exterior, când cedează motorului căldura, la temperatura înaltă } T_{sup}} > - \underbrace{\frac{Q^+}{T_{motor}}}_{\text{variație de entropie a substanței de lucru a motorului, când primește căldura de la termostatul cu temperatura înaltă } T_{sup}}$$

și

$$\underbrace{\frac{-Q^-}{T_{inf}}}_{\text{variație de entropia mediului exterior când primește caldura de la motor, la temperatura } T_{inf}} > - \underbrace{\frac{Q^-}{T_{motor}}}_{\text{variație de entropia substanței de lucru a motorului când cedează caldura la temperatura mai mică } T_{inf}}$$

Adunând membru cu membru, rezultă că variația de entropie a mediului (în membrul stâng), pe un ciclu al motorului, și a substanței de lucru a motorului (în membrul drept) nu mai sunt egale:

$$\underbrace{\frac{Q^-}{T_{sup}} + \frac{Q^+}{T_{inf}}}_{\text{variație de entropie a mediului exterior pe un ciclu al motorului}} > - \underbrace{\frac{Q^+}{T_{motor}} + \frac{Q^-}{T_{motor}}}_{\text{variație de entropia substanței de lucru a motorului pe un ciclu trebuie să fie zero}}$$

$\Delta S_{\text{mediu exterior}} \qquad \qquad \qquad \Delta S_{\text{motor}} = 0$

Semnificația relației este aceea că, în cazul funcționării motoarelor reale, procese sunt ireversibile, iar starea de dezordine globală crește:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{mediu exterior}} + \Delta S_{\text{motor}} > 0.$$

În cazul proceselor ireversibile, formulele din membrul drept nu pot fi calculate, ci se pot doar estima margini superioare sau inferioare ale valorilor acestora.

### Ecuția fundamentală a termodinamicii

Definirea entropiei permite exprimarea schimbului elementar de căldură sub forma

$$dQ = T \cdot dS,$$

formularea matematică a schimburilor energetice scriindu-se sub forma *ecuției fundamentale a termodinamicii* (pentru procese reversibile):

$$dE_{int} = \underbrace{T \cdot dS}_{dQ} - \underbrace{pres \cdot dV}_{-dL}.$$

Aceasta permite exprimarea energiei interne în funcție de volum și de entropie (în loc de volum și de temperatură)

$$\frac{\partial E_{int}}{\partial S} \cdot dS + \frac{\partial E_{int}}{\partial V} \cdot dV = T \cdot dS - pres \cdot dV,$$

de unde se pot identifica perechile

$$\frac{\partial E_{int}}{\partial S} = T \quad \text{și} \quad \frac{\partial E_{int}}{\partial V} = -pres.$$

### Exemplu: entropia gazului ideal

Motoarele termice funcționează cu substanțe de lucru de tip „gaz ideal”, pentru care sunt valabile relațiile:

i/ ecuația termică de stare  $pres \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$ , unde  $R$  este constanta gazelor ideale<sup>22</sup>,

ii/ ecuația calorică de stare, adică expresia energiei interne, care, la gazele ideale, depinde doar de temperatură

$$E_{int} = \nu \cdot C_V \cdot T \quad \text{sau} \quad E_{int} = C_V \cdot T,$$

sau, în formă diferențială

$$dE_{int} = C_V \cdot dT.$$

Scriind schimbul elementar de căldură în cele două moduri, o dată punând în evidență contactele (termic și mecanic), și o dată punând în evidență energia internă (din principiul întâi al termodinamicii)

$$\underbrace{C_V \cdot dT}_{\text{contact termic}} + \underbrace{\Lambda \cdot dV}_{\text{contact mecanic}} = dQ = \underbrace{C_V \cdot dT}_{dE_{int}} + \underbrace{pres \cdot dV}_{-dL},$$

se poate trage prima concluzie, aceea că, *pentru gazele ideale*, căldura latentă este chiar presiunea

$$\Lambda = pres.$$

Pentru a găsi expresia entropiei gazului ideal, folosim ecuația fundamentală a termodinamicii

$$\underbrace{C_V \cdot dT}_{dE_{int}} = \underbrace{T \cdot dS}_{dQ} - \underbrace{pres \cdot dV}_{-dL},$$

de unde

$$dS = C_V \cdot \frac{dT}{T} + pres \cdot \frac{dV}{T}.$$

Înlocuind presiunea, din ecuația termică de stare, se obține

$$dS = \nu C_V \cdot \frac{dT}{T} + \nu R \cdot \frac{dV}{V},$$

care admite primitivele dependente de constanta aditivă  $S_0$

$$S = \nu C_V \cdot \ln T + \nu R \cdot \ln V + S_0.$$

Ultima relație permite determinarea ecuației proceselor *izentropice* (care păstrează entropia constantă) pentru gazul ideal

$$S=\text{constant} \quad \Rightarrow \quad T \cdot V^{\gamma-1} = \text{const}, \quad \text{sau} \quad pres \cdot V^\gamma = \text{const},$$

unde  $\gamma = 1 + \frac{R}{C_V}$ . Relatia  $pres \cdot V^\gamma = \text{const}$  este cunoscută sub denumirea de *ecuația lui Poisson*.

<sup>22</sup> A se vedea fascicula *Structura materiei*.

#### IV. Analogii econo-fizice: un model termodinamic simplu pentru sistemul economico-financiar

Se poate constitui un model al unui sistem economic, utilizând următoarele analogii:

- Sistem ~ agent economic.
- Energia internă ~ Capitalul (activele) agentului economic (bani și bunuri), cu notația K.
- Temperatura ~ Viteza de circulație a banilor (numărul mediu de tranzacții la care participă, în medie, o unitate monetară, într-un interval de timp determinat), cu notația V.
- Caldura schimbată ~ prețul (valoarea) în bani a tranzacției, cu notația P.
- Lucrul schimbat ~ bunul tranzactionabil, cu notația b.
- Variația de entropie ~ valoarea tranzacției raportată la viteza de circulație a banilor, adică P/V.

Fie agenții economici A și B, caracterizați de capitalurile (energia internă)  $K_A$  și  $K_B$ , și vitezele de circulație (temperatura)  $V_A$  și  $V_B$ ,  $V_A > V_B$ . Între aceștia are loc o tranzacție, A cumpărând de la B un bun, la prețul P.

	Agent A	Agent B
Înainte de tranzacție	$K_A$ $S_A$	$K_B$ $S_B$
După tranzacție	$K_A - P + b$ $S_A - \frac{P}{V_A} < S_A$	$K_A + P - b$ $S_B + \frac{P}{V_B} > S_B$

Capitalurile rămân constante<sup>23</sup>, entropia agentului A scade, entropia agentului B crește, iar variația totală de entropie crește:

$$\left( S_A - \frac{P}{V_A} \right) + \left( S_B + \frac{P}{V_B} \right) - (S_A + S_B) = P \left( -\frac{1}{V_A} + \frac{1}{V_B} \right) > 0.$$

Variația de entropie ar fi nulă doar dacă vitezele de circulație ale banilor ar fi *aceleași* în cele doua sisteme; acesta ar fi cazul unei tranzacții reversibile, în care atât lui A, cât și lui B, le-ar fi indiferentă tranzacția, A putând să returneze bunul, primind la loc *exact* prețul plătit. Acest lucru nu se întâmplă niciodată în realitate.

În realitate, procesele sunt ireversibile, iar ireversibilitatea exprimă utilitatea bunului, care este diferită pentru cei doi agenți economici. Dacă B produce bunul, atunci, pentru el, bunul nu are valoare de întrebuințare, pe când la A acesta este necesar pentru a îndeplini o anumită funcție, pe care banii, în sine, nu o pot îndeplini. Pentru A, care cumpăra bunul, scăderea de entropie

<sup>23</sup> A se vedea aplicația de la sfârșitul fasciculei *Mecanică*.

exprimă o creștere a ordinii, o ordonare a activităților sale interne, prin utilizarea bunului, pe când la B, deși are mai multi bani, crește dezordinea, banii putand, teoretic, să fie utilizați pentru *orice* alte tranzacții, dar, până nu va avea loc o astfel de tranzacție, starea de ordine a lui B rămâne crescută. Banii, ca atare, nu sunt utili. Ei capătă utilitate doar în măsura în care permit achiziția de bunuri utilizabile pentru satisfacerea unor necesități, prin tranzacție comercială. Doar bunurile se pot utiliza. În procesul tranzacției, marfa este echivalentul lucrului mecanic, iar banii sunt echivalentul căldurii, ambele exprimate valoric în unități monetare.

La limită, tranzacțiile echiprobabile exprimă o stare de dezordine maximă, caracterizate de entropie maximă.