

Curs 5 Fizica

Petrescu Emil
Facultatea de Ingineria Sistemelor Biotehnice

1 Temperatura

În mod practic asociem temperatura cu senzațiile de cald sau rece. Totuși, pentru a înțelege conceptul de temperatură trebuie introduse conceptele de contact termic și echilibru termic.

Modul în care este privit contactul termic este acela în care cele două sisteme sunt plasate într-un container care le izolează de mediul extern. Între sisteme există un perete fix care permite doar schimbul de căldură între ele (perete diaterm). Se spune că cele două sisteme sunt în contact termic. Conform principiului fundamental al termodinamicii, sistemul compus, fiind izolat tinde către o stare de echilibru. Deoarece parametrii de poziție rămân constanți, peretele dintre cele două sisteme fiind fix, sistemele pot schimba între ele doar căldură. Când schimbul de căldură încetează sistemele ajung la echilibru termic.

Proprietatea cea mai importantă a echilibrului termic este aceea de tranzitivitate. Astfel dacă sistemele S_1 și S_2 puse separat în contact termic cu un sistem S , sunt în echilibru termic cu acesta, atunci S_1 și S_2 sunt în echilibru termic unul cu celălalt.

Această proprietate permite împărțirea sistemelor termodinamice în clase de echivalență. Sistemele dintr-o clasă de echivalență pot fi în echilibru unele cu altele, dar nu pot fi în echilibru cu sistemele din altă clasă de echivalență.

Rezultă că alături de parametrii de poziție (coordonate generalizate), este nevoie de o altă mărime pentru a caracteriza starea sistemului. Această mărime este temperatura (empirică), și ea caracterizează sistemele din punct de vedere al echilibrului termic. Astfel două sisteme aflate la aceeași temperatură sunt în echilibru termic.

1.1 Scări de temperatură

Termometrele sunt instrumente utilizate pentru a măsura temperatura unui sistem. Ele sunt bazate pe faptul că anumite proprietăți fizice se schimbă cu modificarea temperaturii. Astfel, când temperatura se modifică, se schimbă volumul unui lichid, dimensiunile unui solid, volumul unui gaz la presiune constantă, presiunea unui gaz la volum constant, rezistența electrică, culoarea unui obiect, etc.

O scară de temperatură comună este scara Celsius în care $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ corespunde punctului de topire al gheții la presiune normală și $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ corespunde temperaturii de fierbere a apei la presiune normală (1 atm). Cele mai utilizate termometre în domeniile obișnuite de temperatură sunt: termometrul cu mercur, care nu poate fi utilizat sub $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ deoarece la această temperatură mercurul îngheață și termometrul cu alcool, care nu poate fi utilizat peste $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ deoarece la $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ alcoolul începe să fiarbă.

O scară de temperatură utilizată curent în SUA este scara Fahrenheit. În această scară punctul de topire al gheții corespunde la $32\text{ }^{\circ}\text{F}$, iar punctul de fierbere al apei la $212\text{ }^{\circ}\text{F}$. Atunci relația care leagă cele două scări de temperatură este:

$$t\text{ }^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9}(\theta - 32)\text{ }^{\circ}\text{F} \quad (1)$$

Unul din termometrele cele mai exacte este *termometrul cu gaz la volum constant*. În cazul acestui termometru, mărimea care variază cu temperatura este presiunea gazului. Studiul acestui tip de termometru duce la concluzia că nu pot exista temperaturi mai joase de $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Acest punct este utilizat ca punct de zero pentru scala temperaturilor absolute și poartă numele de zero absolut. Unitatea de măsură în scara temperaturilor absolute este gradul Kelvin (K) care a fost ales să fie egal în mărime cu un grad Celsius. Notând cu $T_0 = 273,15\text{ K}$, temperatura în grade Celsius se exprimă în funcție de temperatura absolută astfel:

$$t\text{ }^{\circ}\text{C} = (T - T_0)\text{ K} \quad (2)$$

Deoarece punctele de topire și fierbere ale apei sunt greu de reprodus ca puncte de referință, pentru noua scară s-a ales punctul triplu al apei (punct în care cele trei faze, lichidă, solidă și gazoasă, sunt în echilibru) care se află la $T = 273,16\text{ K}$. Astfel, 1 K este definit ca $1/273,16$ din diferența dintre temperatura punctului triplu al apei și temperatura de zero absolut.

2 Principiul zero. Ecuația de stare

Acesta se poate enunța astfel:

Temperatura este funcție de starea de echilibru a sistemului. O formulare echivalentă este: Parametrii de forță ai sistemului sunt funcții de parametrii de poziție (coordonate generalizate) și temperatură.

Matematic principiu zero se scrie astfel:

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T) \quad i = 1, \dots, n \quad (3)$$

Acestea sunt ecuațiile termice de stare. Deoarece starea sistemului este determinată de parametrii de poziție și temperatură, atunci și energia internă poate fi definită în funcție de aceștia.

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T) \quad (4)$$

Această ecuație poartă numele de ecuație calorică de stare.

Ca exemplu vom considera cazul unui fluid:

$$A = p \text{ și } a = V \quad (5)$$

Atunci:

$$p = p(V, T) \text{ este ecuația termică de stare} \quad (6)$$

$$U = U(V, T) \text{ este ecuația calorică de stare} \quad (7)$$

Ecuțiile termice și calorice de stare se obțin fie experimental fie cu ajutorul fizicii statistice. Astfel pentru gazul ideal ecuația termică de stare este:

$$pV = \nu RT \quad (8)$$

în care ν este numărul de moli, $R = 8314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ este constanta universală a gazelor. Numărul de moli se poate exprima funcție de masa gazului M sau N numărul de molecule sau atomi:

$$\nu = \frac{M}{\mu} = \frac{N}{N_A} \quad (9)$$

unde μ este masa molară, iar $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ molecule/mol este numărul lui Avogadro.

Ecuția calorică de stare a gazului ideal este:

$$U = \nu C_{\mu V} T \quad (10)$$

unde $C_{\mu V}$ reprezintă căldura molară la volum constant.

Pentru gazul real ecuația termică de stare poartă numele de ecuația van der Waals:

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT \quad (11)$$

în care a și b sunt constante pozitive și care depind de gazul considerat.

Ecuția ia în considerare forțele de atracție dintre moleculele gazului, astfel că presiunea gazului ideal este mai mare decât cea a gazului real. Acest lucru se realizează prin intermediul termenului $\frac{\nu^2 a}{V^2}$. În plus volumul în care se mișcă gazul real este mai mic, datorită volumului propriu al moleculelor νb .

3 Principiul I al termodinamicii

Principiu I al termodinamicii reprezintă legea de conservare a energiei pentru sistemele termodinamice închise. Ea leagă variația energiei interne a sistemului de lucrul mecanic și căldura schimbate de acesta cu mediul extern. Formularea matematică a principiului I este;

$$\Delta U = Q - L \quad (12)$$

În cazul unei transformări infinitezimale:

$$dU = \delta Q - \delta L \quad (13)$$

Notațiile δQ și δL arată că δQ și δL sunt forme diferențiale, dar nu sunt diferențiale totale exacte, precum variația energiei interne dU . Din punct de vedere fizic energia internă este o funcție de stare, în timp ce căldura și lucrul mecanic sunt mărimi de transformare sau proces, adică variația lor depinde de stările intermediare prin care trece sistemul.

În cazul unui sistem izolat $Q = L = 0$. Atunci $\Delta U = 0$ și $U_i = U_f$. Energia internă a unui sistem izolat rămâne constantă.

În cazul unui proces ciclic $\Delta U = 0$ și $Q = L$.

Căldura δQ poate fi exprimată în diverse moduri, care sunt legate de modul în care variază temperatura sistemului. Exprimarea lui δQ se face cu ajutorul coeficienților calorici. Astfel:

$$\delta Q = C dT \quad (14)$$

unde C poartă numele de capacitate calorică a corpului. În general capacitatea calorică a corpului depinde de modul în care este variată temperatura corpului. Se definesc capacități calorice la volum constant, la presiune constantă și în alte condiții. Dacă se consideră un mol din substanța respectivă, capacitatea calorică C poartă numele de căldură molară și o vom nota C_μ , astfel că:

$$\delta Q = \nu C_\mu dT \quad (15)$$

În același mod, se definește și căldura specifică c , care reprezintă căldura necesară pentru a schimba temperatura cu 1°C a unității de masă.

$$\delta Q = m c dT \quad (16)$$

Relația $\Delta U = Q - L$ este adevărată cu următoarea convenție: Q este pozitivă, dacă este primită de la mediul extern, iar L este pozitiv, dacă este efectuat de sistem asupra mediului extern.

4 Aplicații ale Principiului I

4.1 Coeficienții calorici

În continuare vom considera procese reversibile. Din expresia Principiului I:

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

căldura schimbată de sistem cu mediul extern se exprimă ca:

$$\delta Q = dU + \delta L = dU + p dV \quad (17)$$

În cazul fluidelor sistemul poate fi descris de parametrul de poziție V și de temperatura T . Atunci U energia internă este funcție de V și T .

$$U = U(V, T)$$

Rezultă prin diferențiere:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (18)$$

Indicii V și T arată că derivatele respective se fac ținând constant volumul și respectiv temperatura. Rezultă:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (19)$$

Considerând $V = \text{const.}$ putem defini capacitatea calorică la volum constant:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (20)$$

Considerând $T = \text{const.}$ putem defini căldura latentă:

$$\lambda = \left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \quad (21)$$

Trebuie remarcat că este mai ușor de studiat sistemele în condiții de presiune constantă. Din acest motiv se definește o nouă funcție de stare numită entalpie:

$$H = U + pV \quad (22)$$

Se diferențiază și se obține:

$$dH = \delta Q - pdV + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp \quad (23)$$

Se observă că la $p = \text{const.}$

$$\delta Q = dH \quad (24)$$

adică variația entalpiei la presiune constantă, este egală cu căldura schimbată cu mediul extern.

4.2 Transformările gazului ideal

4.2.1 Transformarea izocoră

Transformarea izocoră este transformarea în care volumul sistemului rămâne constant. Lucrul mecanic este nul, deoarece variația de volum este nulă:

$$L = p\Delta V = 0 \quad (25)$$

Căldura schimbată de sistem cu mediul extern este:

$$Q = \nu C_{\mu V} \Delta T \quad (26)$$

Atunci din Principiul I rezultă:

$$\Delta U = \nu C_{\mu V} \Delta T \quad (27a)$$

Deoarece U este o mărime de stare, expresia dată de relația 27a este valabilă pentru orice fel de transformare suferită de gazul ideal între două stări. Astfel energia internă a gazului ideal se poate exprima ca:

$$U = \nu C_{\mu V} T + \text{const.} \quad (28)$$

Rezultă că energia internă este definită până la o constantă arbitrară. În continuare însă, constanta o vom considera zero și vom utiliza pentru energia internă a gazului ideal formula:

$$U = \nu C_{\mu V} T \quad (29)$$

Observație: Formula (29) exprimă variația energiei interne pentru un sistem închis. În cazul unui sistem deschis, atunci când numărul de moli și temperatura variază de la valorile ν_1, T_1 la valorile ν_2, T_2 , variația energiei interne se scrie ca:

$$\Delta U = \nu_2 C_{\mu V} T_2 - \nu_1 C_{\mu V} T_1 \quad (30)$$

4.2.2 Transformarea izobară

Transformarea izobară este transformarea care are loc la presiune constantă. Deoarece presiunea este constantă, expresia lucrului mecanic este:

$$L = p\Delta V \quad (31)$$

Cantitatea de căldură schimbată de sistem cu mediul extern este:

$$Q = \nu C_{\mu p} \Delta T \quad (32)$$

unde $C_{\mu p}$ este căldura molară la volum constant. Variația energiei interne este:

$$\Delta U = \nu C_{\mu V} \Delta T \quad (33)$$

Înlocuind aceste relații în relația Principiului I (12) se obține:

$$\nu C_{\mu V} \Delta T = \nu C_{\mu p} \Delta T - p\Delta V \quad (34)$$

Ținând cont de ecuațiile de stare din starea inițială și finală:

$$pV_1 = \nu RT \quad ; \quad pV_2 = \nu RT_2$$

se obține:

$$p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1) = \nu R\Delta T$$

și din relația (34) se obține relația Robert-Mayer pentru gazul ideal:

$$C_{\mu V} = C_{\mu p} - R \quad (35)$$

4.2.3 Transformarea izotermă

Transformarea izotermă este transformarea care are loc la temperatură constantă. În cazul acestei transformări $\Delta T = 0$. Atunci $\Delta U = 0$ și $Q = L$. Deoarece în cursul transformării presiunea variază în funcție de volum, pentru calculul lucrului mecanic se va folosi formula

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (36)$$

Din ecuația de stare se exprimă presiunea ca fiind $p = \nu RT/V$. Atunci lucrul mecanic efectuat de gaz este:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (37)$$

4.2.4 Transformarea adibatică

Transformarea adiabatică este transformarea în care sistemul nu primește și nu cedează căldură. Din primul principiu rezultă că:

$$L = -\Delta U \quad (38)$$

Deși sistemul nu schimbă căldură cu exteriorul, temperatura sa se modifică astfel: la destindere sistemul efectuează lucru mecanic, energia sa internă scade și gazul se răcește; la comprimare sistemul primește lucru mecanic, energia sa internă crește și gazul se încălzește. Deoarece:

$$\Delta U = \nu C_{\mu V} \Delta T \quad (39)$$

$$L = -\nu C_{\mu V} \Delta T = -C_{\mu V} (\nu T_2 - \nu T_1) \quad (40)$$

Ținând cont de ecuațiile de stare în starea inițială $p_1 V_1 = \nu RT_1$ și în starea finală $p_2 V_2 = \nu RT_2$ din relația (40) rezultă:

$$L = -\frac{C_{\mu V}}{R} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (41)$$

Considerând o transformare infinitezimală:

$$dL = p dV = -dU = -\nu C_{\mu V} dT$$

și ținând cont de ecuația termică de stare a gazului ideal se obține:

$$\begin{aligned} \frac{\nu RT}{V} dV &= -\nu C_{\mu V} dT \\ \frac{dT}{T} &= -\frac{R}{C_{\mu V}} \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad (42)$$

Notând cu $\gamma = C_{\mu p}/C_{\mu V}$ exponentul adiabatic și utilizând relația lui Robert-Mayer $R = C_{\mu p} - C_{\mu V}$ ecuația (42) devine:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{C_{\mu p} - C_{\mu V}}{C_{\mu V}} \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \quad (43)$$

Atunci:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

și:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (44)$$

sau: \times

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (45)$$

Rezultă:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (46)$$

Deoarece stările considerate sunt alese arbitrar, înseamnă că în orice transformare adiabatică se poate scrie:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (47)$$

Utilizând ecuația termică de stare se poate scrie ecuația transformării în variabile (T, p) și (p, V) . Deoarece $T = pV/vR$ din ecuația 47 se obține:

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (48)$$

În coordonate T și p ecuația transformării adiabate este:

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const.}$$

4.3 Relația Robert-Mayer pentru un fluid oarecare

Din expresia Principiului I, pentru care lucrul mecanic este determinat doar de forțele de presiune rezultă:

$$\delta Q = dU + pdV$$

Cum energia internă este funcție de volum și temperatură:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (49)$$

Se obține:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (50)$$

De aici:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (51)$$

și cum capacitatea calorică a sistemului la volum constant este:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

rezultă relația Robert-Mayer pentru un fluid oarecare:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (52)$$

4.4 Definirea coeficienților termici

Coeficientul de dilatare izobară permite determinarea variației volumului sistemului când temperatura variază și presiunea este constantă:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (53)$$

$$dV = \alpha V dT$$

Coeficientul de compresibilitate izotermă permite determinarea variației volumului gazului când este supus acțiunii unei presiuni din exterior la temperatură constantă:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (54)$$

$$dV = -K_T V dp$$

Semnul minus apare deoarece o creștere a presiunii duce la micșorarea volumului, și invers ($dp > 0$ implică $dV < 0$).

Coeficientul termic al presiunii permite determinarea variației presiunii sistemului aflat la volum constant când variază temperatura:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (55)$$

$$dp = \beta p dT$$

Între cei trei coeficienți există relația:

$$\alpha = p K_T \beta$$

Relația este importantă pentru determinarea coeficientului termic al presiunii al corpurilor solide sau lichide, pentru care este practic imposibil să le fie menținut volumul constant la încălzire.

Considerând presiunea funcție de volum și temperatură $p = p(V, T)$:

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

Dar

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \beta p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = -\frac{1}{VK_T} \end{aligned}$$

Atunci:

$$dp = \beta p dT - \frac{1}{VK_T} dV$$

Dacă $p = \text{const.}$

$$\beta p dT - \frac{1}{VK_T} dV = 0$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \beta p V K_T$$

Atunci:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = p \beta K_T \quad (56)$$

5 Probleme

1. Să se determine lucrul mecanic efectuat într-o transformare a unui gaz ideal de forma $p = aV$, unde a este o constantă, când volumul crește de la volumul V_1 la V_2

2. La temperaturi foarte mici căldura molară a sării variază cu temperatura în concordanță cu legea lui Debye este:

$$C = k \frac{T^3}{\theta^3}$$

unde $k = 1940 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ și $\theta = 281 \text{ K}$. Care este căldura necesară pentru ca unui mol de sare să-i crească temperatura de la $T_1 = 10 \text{ K}$ la $T_2 = 30 \text{ K}$.

3. Ecuația Van-der-Waals pentru un gaz este

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT$$

Să se determine lucrul mecanic într-o transformare izotermă a gazului când gazul se distinde de la V_1 la V_2 . Se consideră cazul a $\nu = 2$ moli de etan care se distind de la $V_1 = 2$ l la $V_2 = 6$ l, la temperatură $T = 300$ K . Se cunosc $a = 0,544$ Jm³/mol²și $b = 6,38 \times 10^{-5}$ m³/mol.

4. În motorul unui automobil amestecul de aer și vapori de benzină este comprimat în raportul 9:1 (raportul de compresie). Presiunea inițială este de 1 atm și 27 °C. Dacă presiunea după comprimare este 21,7 atm să se găsească temperatura amestecului comprimat. (1 atm = $1,013 \times 10^5$ N/m²)