

Curs 6

Petrescu Emil
Facultatea de Ingineria Sistemelor Biotehnice

1 Principiul al II-al termodinamicii

1.1 Formulări ale Principiului al II-lea

Primul principiu al termodinamicii introduce o funcție de stare numită energie internă. Principiul I nu face o deosebire calitativă între formele schimbului de energie căldură și lucru mecanic.

Dacă considerăm un proces ciclic $\Delta U = 0$ rezultă că $Q = L$. Din punct de vedere practic ne interesează ca sistemul să efectueze lucru mecanic, sau mai precis să transforme o cantitate de căldură în lucru mecanic util. Problema care s-a pus a fost aceea să se transforme întreaga cantitate de căldură în lucru mecanic. Pentru aceasta procesul ciclic ar trebui să fie unul monoterm, adică sistemul să fie în contact cu o singură sursă de căldură de la care să preia căldura și să o transforme în lucru mecanic. Carnot a ajuns la concluzia că un astfel de proces nu poate avea loc. O formulare care descrie într-un mod general acest rezultat este aceea dată de Thomson care spune că:

Într-o transformare ciclică monotermă sistemul nu poate ceda lucru mecanic în exterior. Dacă transformarea este și reversibilă sistemul primește lucru mecanic din exterior.

O formulare echivalentă este cea a lui Clausius:

Este imposibil de realizat o transformare al cărui unic rezultat să fie transferul căldurii de la o sursă cu temperatură dată la o sursă cu temperatură mai mare.

1.2 Mașină termică bitermă

Având în vedere faptul că nu se poate crea o mașină termică monotermă, vom considera o mașină termică bitermă (Fig. 1a)

Considerând o transformare ciclică

$$Q - L = 0 \quad (1)$$

$$Q_1 + Q_2 - L = 0 \quad (2)$$

$$L = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| \quad (3)$$

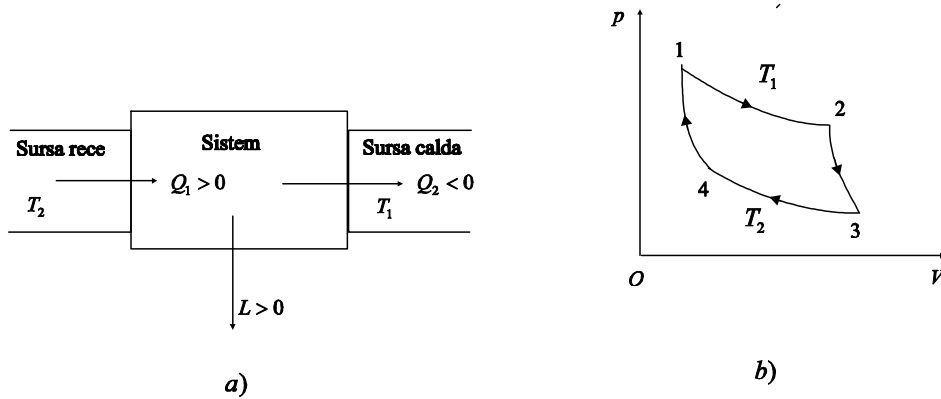


Figure 1: a) Mașină termică bitermă. b) Ciclul Carnot

Numim Q_1 căldura primită de la sursa caldă iar $|Q_2|$ căldura cedată sursei reci. Definim randamentul mașinii termice ca:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (4)$$

1.3 Ciclul Carnot reversibil

Ciclul Carnot este ciclul format din două izoterme și două adiabate. În Fig. 1b, este prezentat ciclul Carnot efectuat de un gaz ideal.

Căldurile schimbate cu mediul extern pe cele patru transformări sunt:

$$Q_{12} = L_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT_1}{V} dV = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (5)$$

Deoarece Q_{12} este pozitivă, ea este o căldură primită. Pe transformarea 2 - 3:

$$Q_{23} = 0 \quad (6)$$

deoarece transformarea este una adiabatică.

$$Q_{34} = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad (7)$$

Deoarece Q_{34} este negativă ea este căldura cedată.

$$Q_{41} = 0 \quad (8)$$

deoarece transformarea 4-1 este o transformare adiabatică. Rezultă:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{34}|}{Q_{12}} = 1 - \frac{\nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (9)$$

Ținând cont de ecuațiile transformărilor adiabaticice 2-3 și 4-1

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad (10)$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad (11)$$

rezultă:

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_1}{V_2}$$

Notând $Q_1 \equiv Q_{12}$ căldura schimbată de sistem cu sursa caldă, și $Q_2 \equiv Q_{34}$ căldura schimbată de sistem cu sursa rece, randamentul Ciclului Carnot se scrie:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (12)$$

Trebuie remarcat că randamentul ciclului Carnot depinde doar de temperaturile izvorului cald și a celui rece. Afirmatia rămâne adevărată și în cazul că se modifică substanța de lucru. Astfel randamentul ciclului Carnot depinde numai de temperaturile surselor rece și caldă.

Din relația (12) se obține că:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (13)$$

Fie un sistem care suferă o transformare ciclică reversibilă în cursul căruia sistemul schimbă cu cele n termostate de temperaturi $T_i (i = 1, \dots, n)$, cantitățile de căldură $Q_i (i = 1, \dots, n)$. Se poate demonstra, ca și în cazul ciclului Carnot, că:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (14)$$

Dacă se consideră acum că sistemul suferă o transformare ciclică reversibilă în cursul căreia sistemul schimbă căldură cu o infinitate de termostate a căror temperaturi variază continuu, atunci egalitatea (14) se scrie:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (15)$$

Semnul \oint arată că avem de-a face cu o integrală pe o curbă închisă; indicele rev arată că parcursul este unul reversibil. Egalitatea (15) arată că din punct de vedere matematic mărimea $\frac{\delta Q}{T}$ este o diferențială totală exactă. Astfel putem da o formă cantitativă Principiului al II-lea al termodinamicii.

Există o funcție de stare S numită entropie, a cărei variație dS , într-un proces reversibil în care sistemul schimbă căldura δQ cu un termostat aflat la temperatura T , este:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (16)$$

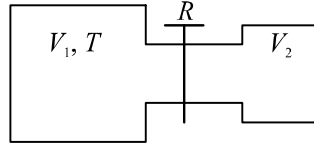


Figure 2: Destinderea adiabatică în vid

Spunem că $\frac{1}{T}$ este factor integrant pentru forma diferențială δQ . Formele diferențiale care admit factori integranți poartă numele de *forme diferențiale olonome*.

De aici rezultă diferența matematică între lucrul mecanic și căldură. Forma diferențială δL care exprimă lucrul mecanic elementar nu este o formă diferențială olonomă.

Egalitatea (15) poartă numele de egalitatea lui Clausius.

Ținând cont că $\delta Q = TdS$ și $\delta L = \sum A_i da_i$, relația (??) care reprezintă forma diferențială a Principiului I se scrie:

$$dU = TdS - \sum A_i da_i \quad (17)$$

Această relație este ecuația fundamentală pentru procesele reversibile.

În cazul proceselor adiabatice reversibile $\delta Q = 0$. Atunci $dS = 0$ și $S = \text{const.}$

O altă caracteristică a entropiei este aceea că este o mărime extensivă. Entropia a două sisteme este egală cu suma entropiilor sistemelor luate separat.

1.4 Variația entropiei în procese ireversibile

Pentru a vedea modul în care această mărime variază, vom considera cazul unui proces ireversibil în care schimbul de căldură cu mediul exterior este nul.

Pentru aceasta vom considera destinderea adiabatică în vid (Fig. 2).

Gazul ideal se află în volumul V_1 la temperatura T . Volumul V_2 este vidat, iar învelișul izolează adiabetic cele două compartimente. Se deschide robinetul și gazul pătrunde în compartimentul de volum V_2 . În acest proces ireversibil $Q = 0$. În plus, $L = 0$, deoarece trecerea gazului în cel de-al doilea compartiment se face datorită agitației termice. Atunci $\Delta U = 0$. Cum $U = \nu C_{\mu V} T$, este energia internă a gazului ideal, rezultă $\Delta T = 0$.

Deoarece entropia este funcție de stare, nu are importanță modul în care se ajunge la starea finală. Din acest motiv considerăm o transformare izotermă de la volumul V_1 la volumul $V_1 + V_2$. Căldura schimbată de sistem cu mediul este:

$$Q = L = \nu RT \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad (18)$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \nu R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0 \quad (19)$$

Rezultă că variația entropiei este pozitivă. Astfel într-o transformare ireversibilă *entropia sistemului crește* (în lipsa schimbului de căldură).

Din exemplul anterior, putem lega entropia de dezordinea în sistem. Astfel în starea inițială când volumul ocupat de gaz este mic, dezordinea în sistem este mai mică decât în starea finală, când volumul ocupat de gaz este mai mare.

Astfel, pentru un proces infinitesimal ireversibil în care sistemul nu schimbă căldură cu mediul extern:

$$dS = d_i S > 0 \quad (20)$$

unde cu indicele i am pus în evidență caracterul ireversibil al procesului.

Deoarece pentru un sistem izolat variația entropiei nu poate fi decât pozitivă, atunci starea de echilibru a unui astfel de sistem se obține când entropia are valoare maximă.

Dacă sistemul nu este izolat variația de entropie este datorată și schimbului de căldură cu mediul extern:

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (21)$$

unde T este temperatura mediului sau a termostatului cu care sistemul este în contact. Astfel, variație totală de entropie este:

$$dS = d_i S + d_e S = d_i S + \frac{\delta Q}{T} \quad (22)$$

Cum $d_i S > 0$

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (23)$$

Considerând un proces ciclic ireversibil:

$$\oint dS > \oint \frac{dQ}{T} \quad (24)$$

Deoarece $\oint dS = 0$, rezultă că pentru procese ireversibile:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (25)$$

Relația (25) poartă numele de inegalitatea lui Clausius.

1.5 Legătura dintre ecuația calorică de stare și ecuația termică de stare

Considerând un proces reversibil, variația energiei interne a sistemului este:

$$dU = \delta Q - pdV = TdS - pdV \quad (26)$$

rezultă:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (27)$$

Deoarece:

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

rezultă:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \right] dV \quad (28)$$

Atunci:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \quad (30)$$

Deoarece pentru funcții continue și de două ori derivabile, derivatele de ordin doi comută (teorema Schwartz-Clairaut), se poate scrie:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \right]_V \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{p}{T^2} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \end{aligned} \quad (32)$$

O astfel de relație permite calculul energiei interne a unui sistem dacă se cunoaște ecuația termică de stare. Ca exemplu vom considera cazul gazului real a cărui ecuație de stare este cea dată de relația van der Waals:

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right) (V - \nu b) = \nu RT \quad (33)$$

Din ecuația (33) presiunea este:

$$p = \frac{\nu RT}{V + \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2} \quad (34)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T = \frac{\nu R}{V + \nu b} \quad (35)$$

Astfel ținând cont de relațiile (32), (34) și (35) se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{\nu^2 a}{V^2} \quad (36)$$

Atunci

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \nu C_{\mu V} dT + \frac{\nu^2 a}{V^2} dV \quad (37)$$

Considerînd căldura molară la volum constantă independentă de temperatură prin integrarea relației (37) se obține:

$$U = U_0 + \nu C_{\mu V} T - \frac{\nu^2 a}{V} \quad (38)$$

Relația (38) arată că energia internă a gazului real este definită doar până la o constantă aditivă.

2 Funcții caracteristice

O modalitate de a studia un sistem termodinamic este aceea prin care se introduc anumite funcții de stare, numite funcții caracteristice sau potențiale termodinamice. O funcție caracteristică este o funcție de stare din cunoașterea căreia se pot determina toate proprietățile sistemului.

2.1 Energia internă

Ecuția fundamentală a termodinamicii:

$$dU = TdS - pdV \quad (39)$$

leagă cinci mărimi: p , V , T , U , S . Starea sistemului pentru un fluid este determinată de doi parametri, V și T . Rezultă că ecuația fundamentală conține încă trei mărimi necunoscute. Pentru determinarea acestora mai este nevoie de încă două ecuații, și anume:

- ecuația termică de stare $p = p(V, T)$;
- ecuația calorică de stare $U = U(V, T)$.

Trebuie să remarcăm că dacă alegem pentru energia internă variabilele independente S și V este nevoie doar de o singură ecuație $U = U(S, V)$ pentru a descrie sistemul. Astfel:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (40)$$

Din relațiile (39) și (40) rezultă:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{și} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (41)$$

În plus dacă se calculează derivata a doua se obține capacitatea calorică și coeficientul de compresibilitate adiabatică:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T}{C_V} \quad (42)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = - \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S} = - \frac{1}{V} \frac{T}{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S} = \frac{1}{V k_S} \quad (43)$$

unde $K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$ este coeficientul de compresibilitate adiabatică.

Astfel, din cunoașterea energiei interne a sistemului în funcție de entropie și volum se pot determina ceilalți parametri, precum și diverși coeficienți calorici și termici. Totuși, o astfel de dependență este una greu de obținut. Din acest motiv nu se lucrează cu energia internă ca funcție caracteristică.

2.2 Energia liberă

Energia liberă se definește ca:

$$F = U - TS \quad (44)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT \quad (45)$$

$$dF = -pdV - SdT \quad (46)$$

Această relație sugerează faptul că energia liberă este o funcție caracteristică în V și T :

$$F = F(V, T) \quad (47)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \quad (48)$$

Rezultă că din cunoașterea energiei libere se obține presiunea și entropia:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \text{și} \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (49)$$

Ca și în cazul energiei interne, efectuând derivatele de ordin doi se pot calcula capacitatea calorică la volum constant și coeficientul de compresibilitate izotermă:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

Astfel putem exprima capacitatea calorică la volum constant:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

O altă derivată este:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

Atunci coeficientul de compresibilitate izoterm se exprimă ca:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = \frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T}$$

În cazul că $T = const.$ (proces izoterm ireversibil) lucrul mecanic efectuat de sistem este egal cu minus variația energiei libere.

$$dF = -pdV = -\delta L \quad (50)$$

Aceasta înseamnă că atunci când sistemul efectuează un lucru mecanic energia liberă scade. Să considerăm un proces ireversibil izoterm:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS \quad (51)$$

$$\frac{Q}{T} \leq S_f - S_i \quad (52)$$

$$Q \leq TS_f - TS_i \quad (53)$$

$$\Delta U + L \leq TS_f - TS_i \quad (54)$$

$$L \leq -\Delta U + T\Delta S = -\Delta U + \Delta(TS) = -\Delta(U + TS) \quad (55)$$

$$L \leq -\Delta F \quad (56)$$

Lucrul mecanic maxim pe care îl efectuează un sistem termodinamic aflat în contact cu un termostat este egal cu minus variația energiei libere. Acesta este motivul pentru care funcția poartă denumirea de energie liberă. Variația ei este legată de lucrul mecanic care poate fi efectuat, sau mai precis de cantitatea de energie termică din sistem care poate fi transformată în energie mecanică (cât din energia dezordonată se poate transforma în energie ordonată).

2.3 Condiția de echilibru pentru un sistem cu volum constant aflat în contact cu un termostat.

În cazul unui sistem izolat $dS \geq 0$. Aceasta înseamnă că entropia unui sistem izolat când în interiorul lui au loc procese ireversibile crește. Rezultă că atunci când se atinge echilibrul entropia va avea valoarea maximă. Să considerăm cazul unui sistem aflat la $T = ct.$ și $V = ct.$

$$F = U - TS \quad (57)$$

$$U = F + TS \quad (58)$$

$$dU = dF + TdS + SdT \quad (59)$$

$$dQ = dF + TdS + SdT - pdV \quad (60)$$

Dar:

$$dQ \leq TdS \quad (61)$$

$$TdS \geq dF + TdS + SdT - pdV \quad (62)$$

$$dF \leq -SdT - pdV \quad (63)$$

Se observă că atunci când $T = const.$ și $V = const.$

$$dF \leq 0 \quad (64)$$

Aceasta înseamnă, că un sistem aflat la temperatură constantă și volum constant ajunge la echilibru termodinamic când valoarea energiei sale libere devine minimă.

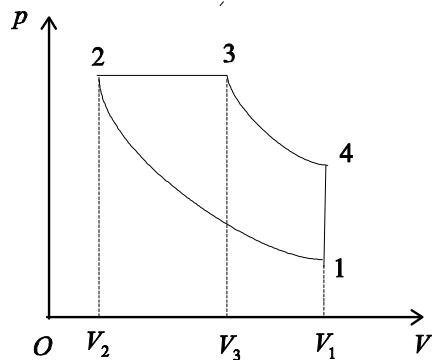


Figure 3: Ciclul Diesel.

3 Probleme

1. Să se calculeze modificarea entropiei a 250 g de apă încălzită de la 20 °C la 80 °C. Căldura specifică a apei este $c = 4185 \text{ J/kg} \cdot \text{°C}$.

2. Să se calculeze randamentul motorului Diesel (Fig. 3) format din transformările adiabatice 1-2 și 3-4, transformarea izobară 2-3 și transformarea izocoră 4-1, în funcție de rapoartele de compresie $\varepsilon = V_1/V_2$ și $\rho = V_3/V_2$. Se cunoaște $\gamma = C_p/C_V$. Ciclul este parcurs în sensul acelor de ceasornic.

3. Temperatura sursei calde a unui motor care execută un ciclul Carnot este 400 K. Care este temperatura sursei reci dacă $\eta = 30 \%$.