

# Curs 7

Petrescu Emil  
Facultatea de Ingineria Sistemelor Biotehnice

## 1 Entalpia liberă (potențialul Gibbs)

În multe transformări termodinamice presiunea și temperatura sistemului nu variază și rămân egale cu presiunea și temperatura mediului ambiant. Să considerăm o transformare la temperatură constantă și presiunea constantă. Atunci:

$$L = p[V_f - V_i]$$

Deoarece transformarea se efectuează la temperatură constantă:

$$L \leq F_i - F_f$$

Astfel:

$$pV_f - pV_i \leq F_i - F_f$$

$$F_f + pV_f \leq F_i + pV_i$$

Definim o nouă funcție de stare pe care o notăm cu:

$$G = F + pV = U - pV - TS \quad (1)$$

și care poartă numele de *entalpie liberă* sau *potențialul Gibbs*. Atunci:

$$G_f \leq G_i$$

a

Rezultă că într-o transformare efectuată la temperatură constantă și presiune constantă potențialul Gibbs nu poate să crească. Prin urmare, dacă presiunea și temperatura unui sistem termodinamic sunt menținute constante, starea sistemului în care entalpia liberă este minimă, este o stare de echilibru.

Diferențiem relația (1) și se obține:

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (2)$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (3)$$

Deoarece  $G = G(p, T)$ :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \quad (4)$$

rezultă:

$$V = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad \text{și} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (5)$$

## 2 Entropia

Din egalitatea fundamentală a termodinamicii:

$$dU = TdS - pdV \quad (6)$$

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (7)$$

Rezultă că entropie  $S$  poate fi considerată o funcție caracteristică în  $U$  și  $V$  adică  $S = S(U, V)$ . Astfel:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \text{ și } \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} \quad (8)$$

## 3 Sisteme deschise

Considerăm că sistemul este deschis. În acest caz, entropia se va exprima ca fiind funcție de energia internă, volumul și masa sistemului:

$$S = S(U, V, M) \quad (9)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) dV + \left( \frac{\partial S}{\partial M} \right) dM \quad (10)$$

Semnificația primelor două derivate este dată de relațiile (8):

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}; \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} \quad (11)$$

iar:

$$\frac{\partial S}{\partial M} = -\frac{\mu}{T} \quad (12)$$

unde  $\mu$  poartă numele de *potențial chimic*. Astfel:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dM \quad (13)$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dM \quad (14)$$

În cazul când  $S = \text{const.}$  și  $V = \text{const.}$

$$dU = \mu dM \quad (15)$$

Rezultă că în cazul sistemelor deschise când sistemul schimbă masă cu mediul extern,  $\mu$  reprezintă energia raportată la unitatea de masă pe care sistemul o schimbă cu sistemul extern în condiții de entropie și volum constante.

Trebuie remarcat faptul că relația  $S = S(U, V, M)$  conține numai mărimi extensive. Împărțim sistemul în  $n$  părți egale:

$$U \rightarrow U/n, V \rightarrow V/n, M \rightarrow M/n, S \rightarrow S/n$$

și apoi le unim într-un sistem ce conține  $m$  părți. Atunci:

$$U \rightarrow mU/n, V \rightarrow mV/n, M \rightarrow mM/n, S \rightarrow mS/n.$$

Astfel:

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

Notând cu  $k = m/n$  se obține:

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

Derivăm această relație în raport cu  $k$ :

$$\frac{\partial S}{\partial(kU)}U + \frac{\partial S}{\partial(kV)}V + \frac{\partial S}{\partial(kM)}M = S(U, V, M) \quad (16)$$

Facem  $k \rightarrow 1$ . Rezultă:

$$S = \frac{\partial S}{\partial U}U + \frac{\partial S}{\partial V}V + \frac{\partial S}{\partial M}M \quad (17)$$

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}M \quad (18)$$

Atunci:

$$\mu = \frac{U + pV - ST}{M} = \frac{G}{M} = g(p, T) \quad (19)$$

Rezultă că pentru o substanță pură, potențialul chimic este egal cu entalpia liberă a unității de masă.

## 4 Echilibrul de fază

Până în momentul de față discuția s-a axat asupra unor sisteme omogene, adică asupra unor sisteme în care proprietățile sunt aceleași în diverse puncte ale sistemului. În continuare ne vom referi la sisteme eterogene. Aceste sisteme sunt formate din două sau mai multe sisteme omogene sau faze. Prin *fază* înțelegem orice parte fizic distinctă, separată de celelalte părți ale sistemului de o suprafață bine definită pe care diverse mărimi suferă discontinuități. Un sistem format din două faze poartă numele de sistem bifazic. Ca exemplu de sisteme bifazice se pot menționa: sistemul apă - vapori de apă: Să considerăm două faze care pot schimba masă între ele (Fig. 1). Pentru întregul sistem izolat de exterior:

$$U = U_1 + U_2; \quad V = V_1 + V_2; \quad M = M_1 + M_2 \quad (20)$$

Deoarece sistemul total este izolat de exterior, energia internă  $U$ , volumul  $V$  și masa  $M$  sunt constante. Rezultă:

$$dU_1 = -dU_2, \quad dV_1 = -dV_2, \quad dM_1 = -dM_2 \quad (21)$$

$p_1$	$p_2$
$T_1$	$T_2$
$\mu_1$	$\mu_2$

Figure 1: Două sisteme termodinamice izolate de exterior care pot schimba între ele masă.

Entropia sistemului este suma entropiilor celor două subsisteme:

$$S = S_1 + S_2 \quad ; \quad dS = dS_1 + dS_2 \quad (22)$$

$$dS = \left( \frac{dU_1}{T_1} + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dM_1 \right) + \left( \frac{dU_2}{T_2} + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dM_2 \right) \quad (23)$$

Când sistemul este în echilibru, entropia atinge un maxim și  $dS = 0$ . Ținând cont de (21) se obține:

$$dS = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dM_1 = 0 \quad (24)$$

De aici:

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0; \quad T_1 = T_2 \quad (25)$$

Aceasta este condiția de echilibru termic.

$$\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0; \quad p_1 = p_2 \quad (26)$$

Aceasta este condiția de echilibru mecanic.

$$\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = 0; \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (27)$$

Relația (27) reprezintă condiția de echilibru chimic.

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

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \quad (28)$$

Egalitatea (28) este o curbă a cărei proiecție în planul  $(p, T)$  reprezintă curba de echilibru a fazelor.

## 5 Tranziții de fază

Trecerea dintr-o fază în alta poartă numele de *tranziție de fază*. De exemplu, în cazul substanțelor pure prin tranziții de fază putem menționa topirea, vaporizarea și sublimarea.

Noțiunea de stare de agregare nu coincide întotdeauna cu cea de fază. Astfel numeroase corpuri se găsesc sub diverse forme cristaline care corespund aceluiași stări de agregare. Fenomenul este cunoscut sub numele de *polimorfism*. Un exemplu extrem de cunoscut este fierul care la temperatura  $T_1 = 1183$  K trece din structura cristalină cubică cu volum centrat în structura cubică cu fețe centrate, iar la  $T_2 = 1663$  K trece din nou în structura cubică cu volum centrat.

Trecerea de la o fază la alta se caracterizează printr-o discontinuitate a entropiei. Aceasta determină existența unei călduri latente. Aceste transformări poartă numele de *tranziții de fază de speța I*.

În afara acestui tip de tranziție există și un alt tip de tranziție de fază care are loc fără căldură latentă. Ea poartă numele de *tranziție de fază de speța II-a*.

Ca exemplu de tranziții de speța I, amintim schimbările stărilor de agregare (topire-solidificare, vaporizare-condensare, sublimare-desublimare). Astfel de tranziții au loc la temperatură constantă iar căldura schimbată cu mediul este de forma:

$$Q = \lambda m \quad (29)$$

unde  $\lambda$  este căldura latentă specifică. În cazul topirii, sublimării și vaporizării sistemul primește căldură, în timp ce în cazul desublimării, solidificării și lichefierii sistemul cedează căldură.

## 5.1 Izotermele lui Andrews

Izotermele Andrews reprezintă izotermele gazului real. Pentru obținerea lor se consideră un gaz real care se comprimă la temperatură constantă. Vom considera ca substanță de lucru bioxidul de carbon. La temperaturi scăzute (mai mici de  $31,1$  °C), presiuni scăzute și volume mari comprimare izotermă urmează aproximativ legea Boyle-Mariote. Creșterea presiunii prin micșorarea volumului se face până la o anumită valoare, de la care micșorarea volumului în continuare nu mai duce la creșterea presiunii în sistem. Se constată începerea lichefierii gazului. Presiunea rămâne constantă până se lichefiază tot gazul. Când aceasta s-a petrecut, pentru micșorarea în continuare a volumului sistemului sunt necesare presiuni foarte mari. Într-un punct  $P$  de pe palierul  $AB$  al izotermei I (Fig.2) starea sistemului constă în existența a două faze, una gazoasă și una lichidă aflate în echilibru.

Aceasta deoarece fixând volumul sistemului la valoarea  $V_1$  la temperatura  $T_1$  masa în stare de lichid și gaz nu mai variază în timp. Echilibrul care se realizează este un echilibru dinamic, în sensul că numărul de molecule de lichid ce trec din lichid în stare de gaz în unitatea de timp este egal cu numărul de molecule ce trec din stare de gaz în stare de lichid în unitatea de timp. Gazul aflat în echilibru cu lichidul din care provine reprezintă *vaporii saturați* iar presiunea sa este presiunea vaporilor saturați. Presiunea vaporilor saturați este presiunea maximă a vaporilor care pot exista la o anumită temperatură. Porțiunea orizontală  $AB$  descrie o transformare de fază.

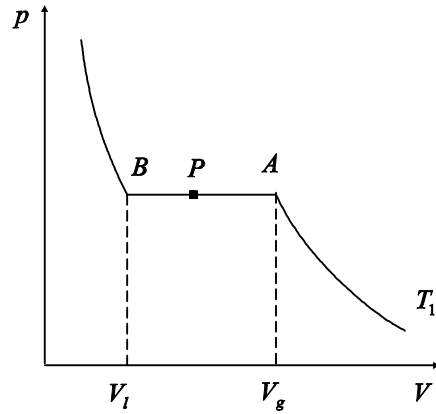


Figure 2: Izotermă Andrews

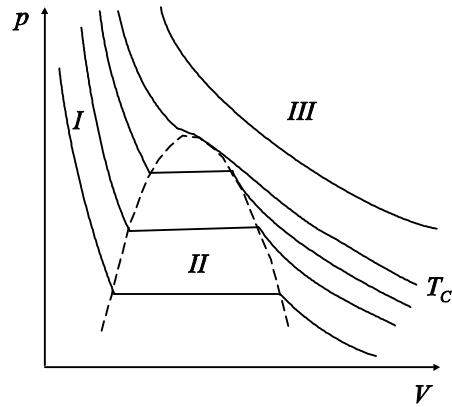


Figure 3: Familie de izoterme Andrews

Prin creșterea temperaturii, lungimea palierelor izotermelor se reduce până când ajunge la un punct. Acest punct se numește *punct critic*. În acest punct are loc lichefierea întregii cantități de substanță. Parametrii sistemului în punctul critic se numesc *parametrii critici* (temperatură critică, presiune critică și volum critic). Temperatura critică și presiunea critică sunt parametri ce depind doar de substanța considerată. Volumul critic depinde și de masa sistemului. Pentru  $\text{CO}_2$  temperatura critică este de  $t_c = 31,1^\circ\text{C}$  și presiunea critică este  $7,38\text{ MPa}$ . În punctul critic dispare orice deosebire dintre lichid și vapori. Pe izotermele cu temperaturi mari  $t > 31,1^\circ\text{C}$  nu mai apare fenomenul de lichefiere al lichidului.

Trasând o mulțime de izoterme în coordonate  $p - V$  se pot distinge trei regiuni (Fig3):

- I - în care substanța este sub formă de lichid;
- II - în care starea lichidă este în echilibru cu vapori saturați;

III - în care substanța este în stare de gaz.

În a treia regiune când  $T < T_C$  gazul poate fi lichefiat și el poartă denumirea de vapori. Când  $T > T_C$ , gazul nu mai poate fi lichefiat. Atunci prin gaz vom înțelege acea stare a substanței care nu se poate lichefia, temperatura ei fiind peste temperatura critică.

În timpul lichefierii gazului sistemul cedează în exterior o cantitate de căldură numită căldură latentă de vaporizare. Această căldură raportată la unitatea de masă, reprezintă căldura latentă specifică.

## 5.2 Vaporizarea

Este procesul de trecere a unei substanțe din starea lichidă în starea gazoasă. Ea depinde de condițiile în care se află lichidul.

### 5.2.1 Vaporizarea în vid (în volum limitat)

Experimental, s-a constatat că vaporizarea în vid prezintă următoarele caracteristici:

- este instantanee
- ea încetează când presiunea vaporilor atinge o valoare maximă care este egală cu presiunea vaporilor saturați la temperatura la care are loc vaporizarea. Când la o anumită temperatură presiunea vaporilor este mai mică decât presiunea maximă (a vaporilor saturați) se spune că acești vapori sunt nesaturați. Referitor la vaporii saturați presiunea acestora are următoarele proprietăți:
  - nu depinde nici de masa fazei lichide nici de masa fazei gazoase;
  - la o temperatură dată depinde doar de substanța din care au provenit;
  - este presiunea maximă a vaporilor unui lichid la o temperatură dată;
  - crește cu creșterea temperaturii (presiunea la care se obțin palierele de pe izotermele lui Andrews crește cu creșterea temperaturii).

### 5.2.2 Vaporizarea în atmosfera gazoasă (în volum limitat)

- este lentă și are loc până ce presiunea parțială a vaporilor ajunge la presiunea parțială a vaporilor saturați;
  - presiunea vaporilor saturați nu depinde de presiunea atmosferei în care are loc vaporizarea.

### 5.2.3 Evaporarea

Este vaporizarea unui lichid prin suprafața sa liberă într-o atmosferă nelimitată. Vaporizarea lichidului prin suprafața sa face ca imediat deasupra lichidului să se găsească vapori amestecați cu aer. Aceasta nu înseamnă că presiunea totală crește în spațiul de deasupra lichidului, ci se micșorează presiunea parțială a aerului. Vaporii migrează în sus astfel că nu se va ajunge la o valoare a presiunii parțiale a vaporilor deasupra lichidului egală cu presiunea vaporilor saturați. Astfel procesul de evaporare va continua până când tot lichidul se va transforma în vapori. Pentru a avea loc evaporarea este necesar ca presiunea atmosferică

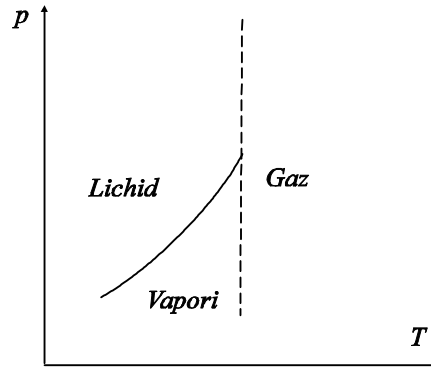


Figure 4: Echilibru lichid-gaz

să depășească valoarea presiunii vaporilor saturați. În caz contrar, va avea loc o fierbere forțată. În plus este necesar ca atmosfera să nu fie saturată cu vaporii substanței respective. Viteza de evaporare reprezintă masa de lichid care se evaporă în unitatea de timp:

$$v = k \frac{(p_m - p)}{p_0} S$$

unde  $p_m$  este presiunea vaporilor saturați la temperatura la care are loc evaporarea,  $p$  este presiunea atmosferică,  $S$  suprafața lichidului iar  $k$  un factorul de proporționalitate de ce depinde de viteză relativă a aerului de deasupra lichidului.

#### 5.2.4 Fierberea

Fierberea reprezintă vaporizarea în toată masa lichidului. Legile fierberii sunt:

1. La o presiune dată deasupra lichidului, fierberea are loc la o temperatură mereu aceeași, pentru fiecare lichid, numită temperatură de fierbere.
2. La temperatura de fierbere presiunea vaporilor saturați este egală cu presiunea ce se exercită deasupra lichidului.

### 5.3 Diagrame de echilibru

#### 5.3.1 Diagrama de echilibru lichid-vapori (vaporizare și condensare)

Graficul presiunii corespunzătoare echilibrului lichid-vapori în funcție de temperatură este prezentat în Fig.4. El se obține reprezentând presiunea palierei izotermelor lui Andrews în funcție de temperatură.

Acest grafic poate fi interpretat ca dependența presiunii vaporilor în funcție de temperatură. Mai mult, o astfel de dependență o putem privi ținând cont de legea a doua a fierberii, ca fiind dependența temperaturii de fierbere de presiune (fierberea are loc când presiunea vaporilor saturați este egală cu presiunea vaporilor de deasupra lichidului).



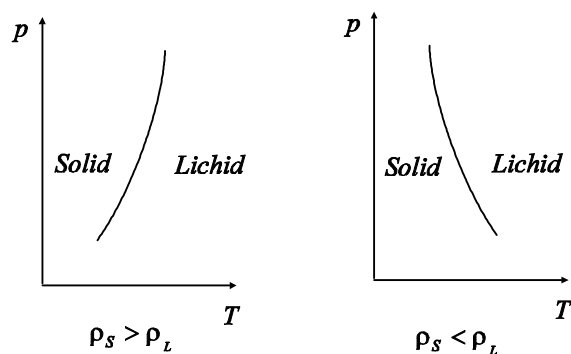


Figure 5: Curbe de echilibru solid -lichid

### 5.3.2 Echilibrul solid lichid (topirea și solidificarea)

Topirea reprezintă trecerea unui corp din faza solidă în cea lichidă, iar solidificarea procesul invers.

În cazul topirii corpurilor amorfe (care nu au o structură cristalină), nu se poate preciza o temperatură de topire ci numai un anumit interval de temperatură pe care are loc trecerea treptată a corpului din starea lichidă în cea solidă.

Topirea corpurilor solide cu structură cristalină se deosebește de topirea corpurilor amorfe. În acest caz:

1 - La o presiune dată topirea are loc întotdeauna la aceeași temperatură pentru un corp în stare pură.

2 - Temperatura rămâne constantă în tot timpul topirii. Odată cu topirea are loc și o variație a volumului corpului. În general prin topire volumul corpului crește, astfel încât pentru o astfel de substanță creșterea presiunii externe duce la o întârziere a topirii și duce la creșterea temperaturii de topire. Pentru substanțele al căror volum se micșorează la topire, mărirea presiunii este favorabilă procesului de topire și temperatura de topire scade (Fig.5).

În timpul topirii unui corp trebuie să i se furnizeze căldură din exterior, numită căldură latentă de topire. Procesele de topire și solidificare fiind reversibile temperatura de solidificare este aceeași cu temperatura de topire, iar căldurile latente specifice sunt egale.

Variația energiei interne a unui corp prin topire este:

$$\Delta U = Q - L = m\lambda_t - p(V_{lichid} - V_{solid}) \quad (30)$$

unde  $\lambda_t$  este căldura latentă specifică.

### 5.3.3 Echilibrul solig - gaz (sublimarea și desublimarea)

Trecerea unei substanțe direct din faza solidă în cea gazoasă se numește *sublimare* iar procesul invers *desublimare*. Exemplu de substanțe care sublimează

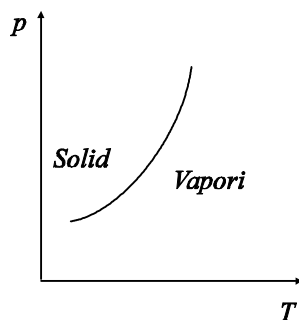


Figure 6: Echilibrul solid- gaz.

sunt iodul, naftalina, apa.

Vaporii aflați în echilibru cu faza solidă se numesc tot vaporii saturați iar presiunea lor se numește presiune de vaporii saturați. Ca și în cazul celorlalte transformări de fază, se poate trasa o curbă de echilibru solid-vapori. Ea poate fi interpretată ca fiind modul în care variază presiunea vaporilor saturați proveniți direct din stare solidă cu temperatura (Fig.6).

### 5.3.4 Punctul triplu

Punctul triplu este punctul de intersecție al curbelor de echilibru vaporii-solid, solid-lichid, lichid-vapori al unei substanțe. În acest punct cele trei faze: solidă, lichidă și gazoasă, sunt în echilibru. Punctul triplu al unei substanțe e caracterizat de o anumită temperatură și presiune. Astfel în cazul apei temperatura punctului triplu este de  $t_t = 0,01$  °C și  $p_t = 4,6$  torr. 1 torr este presiunea care este creată de o coloană de mercur cu înălțimea de 1 mm și este egală cu 133,3 Pa. 1 atm (atmosfera) este presiunea creată de o coloană de mercur cu înălțimea de 760 mm, adică o atmosferă este egală cu 760 torr sau  $1,013 \times 10^5$  Pa. Deoarece abaterile mici de la valorile presiunii și temperaturii punctul triplu conduc la dispariția uneia din faze, punctul triplu al apei este ales ca reper fix al scării temperaturii absolute. Pentru apă curbele de echilibru și punctul triplu sunt arătate în Fig.7.

## 5.4 Ecuația Clausius-Clapeyron

Să considerăm două faze și să exprimăm condiția de echilibru chimic dintre acestea:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \quad (31)$$

Se derivează egalitatea în raport cu temperatura și se ține cont că presiunea nu este o variabilă independentă ci depinde și ea de temperatură. Atunci:

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} \quad (32)$$

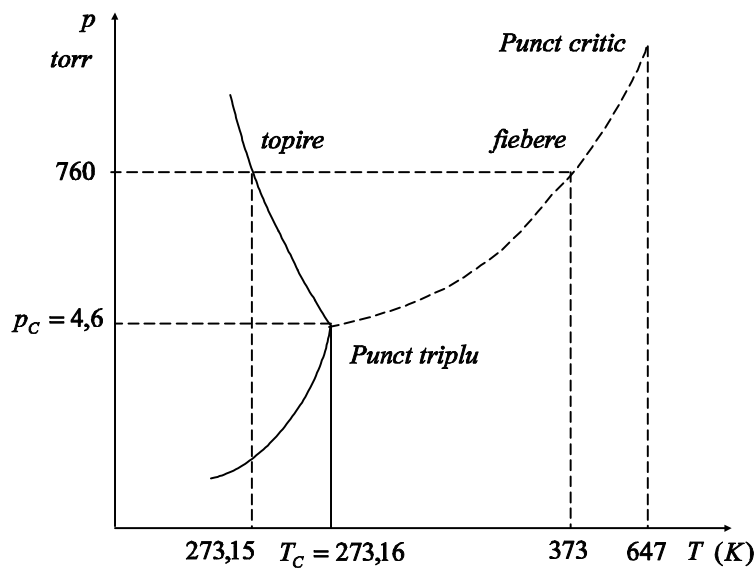


Figure 7: Punctul triplu pentru apă.

Notând cu

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s \quad (33)$$

entropia unității de masă și

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v \quad (34)$$

volumul unității de masă, rezultă:

$$-s_1 + v_1 \frac{dp}{dT} = -s_2 + v_2 \frac{dp}{dT} \quad (35)$$

Atunci:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (36)$$

Variația de entropie se calculează considerând egalitatea fundamentală a termodinamicii și faptul că transformarea de fază are loc la temperatură constantă:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \frac{\lambda_{1 \rightarrow 2}}{T} \quad (37)$$

unde  $\lambda_{1 \rightarrow 2}$  este căldura latentă specifică necesară ca substanța să treacă din starea 1 în starea 2. Rezultă;

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\lambda_{12}}{v_2 - v_1} \quad (38)$$

**Aplicație:** Variația presiunii vaporilor saturați cu temperatura.

Considerăm că faza 1 reprezintă apa în stare lichidă iar faza 2 corespunde stării de vapori. Se ține cont că  $v_2 \gg v_1$  (volumul specific al apei în stare de vapori este mai mare decât cel în stare lichidă). Atunci:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\lambda_{12}}{v_2} \quad (39)$$

unde  $\lambda_{12}$  este căldura latentă de vaporizare.

Din ecuația de stare a gazelor:

$$pV_2 = \frac{M}{\mu} RT \quad (40)$$

prin împărțirea cu  $M$  rezultă și ținând cont că  $v_2 = V_2/M$ :

$$pv_2 = \frac{1}{\mu} RT \quad (41)$$

rezultă:

$$v_2 = \frac{RT}{\mu p} \quad (42)$$

Atunci:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{12}\mu}{R} \frac{p}{T^2} \quad (43)$$

Notând cu  $A = \frac{\lambda_{12}\mu}{R}$  relația (40) devine:

$$\frac{dp}{dT} = A \frac{dT}{T^2} \quad (44)$$

Integrând rezultă:

$$\ln p = -\frac{A}{T} + const. \quad (45)$$

$$p = const. \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \quad (46)$$

## 5.5 Probleme

**1** Un sistem are entalpia liberă de forma:

$$G(p, T) = RT \ln \left[ \frac{ap}{(RT)^{5/2}} \right]$$

unde  $a$  și  $R$  sunt constante. Să se determine  $C_p$ .

**2** Un solid are căldura latentă  $\lambda$  și temperatura de topire  $T$ . Să se calculeze variația entropiei când masa  $m$  de substanță se topește.

**3** Un gram de apă se vaporizează izobar la presiunea atmosferică  $p = 1,013 \times 10^5$  Pa. Volumul apei în stare lichidă este  $V_l = 1 \text{ cm}^3$  iar volumul apei

în starea de vapori este  $V_v = 1671 \text{ cm}^3$ . Să se găsească lucrul mecanic efectuat în cursul presiunii și variația energiei interne. Se neglijează interacțiunea vaporilor cu aerul înconjurător. Se cunoaște căldura latentă de vaporizare  $\lambda = 2,26 \times 10^6 \text{ J/kg}$ .