

CURS 2

ELEMENTE FUNDAMENTALE DE TERMODINAMICĂ

Termodinamica este acea parte a fizicii fenomenologice care analizează condițiile și relațiile cantitative implicate în transformările energetice ale sistemelor de corpuri sau ale câmpurilor în interacțiune. Spre deosebire de **fizica statistică** care deduce proprietățile macroscopice ale corpurilor prin medierea statistică a interacțiunilor la scară microscopică între un număr foarte mare de atomi - în prezența, eventual a unor câmpuri locale sau aplicate -, termodinamica studiază fenomenele la scară macroscopică prin considerarea proprietăților generale ale sistemelor fizice în echilibru termic. Orice sistem fizic poate fi considerat un **sistem termodinamic** dacă elementele sale macroscopice - corpuri sau câmpuri - interacționează cu exteriorul sistemului ca un întreg. Așadar, orice sistem termodinamic este definit de o *anvelopă* imaginată ce delimitează două regiuni: **interiorul** sistemului și **mediul exterior**.

Ansamblul proprietăților sistemului considerate la un moment dat se numește **stare a sistemului** iar mărimile fizice macroscopice măsurabile și care caracterizează starea sistemului fizic termodinamic se numesc **parametri termodinamici** sau **parametri de stare**. *Volumul, densitatea, energia, polarizația, magnetizația* sunt câteva exemple de parametri de stare. *Aceștia se definesc în raport cu referențialul a cărui origine se plasează în centrul de masă al sistemului. Starea care își păstrează invariabile în timp proprietățile* se numește **staționară** sau **stare de echilibru**.

Printre parametrii de stare există unii *specifici* termodinamicii, alții *nespecifici*. Astfel *volumul și masa* sunt parametri cu care se operează și în alte capitole ale fizicii, fiind așadar nespecifici, în timp ce *temperatura* este un parametru specific termodinamic. De asemenea parametrii de stare pot fi **externi** sau **interni**, **extensivi** sau **intensivi**.

Parametrii externi sunt acei parametri de stare care sunt determinați numai de poziția corpurilor exterioare sistemului cum ar fi de exemplu volumul sau intensitatea unui câmp exterior de orice natură.

Parametrii interni depind de proprietățile interne ale sistemului definite atât de poziția corpurilor exterioare cât și de mișcarea în ansamblu și de distribuția în spațiu a particulelor ce compun sistemul. Printre aceștia se numără presiunea, energia, polarizația, magnetizația, temperatura, etc.

Parametri extensivi exprimă proprietăți ce se referă la întinderea spațială sau la masa sistemului, fiind proporționali cu masa și numărul de particule componente din sistem. Sunt mărimi aditive în sensul că valoarea unui parametru extensiv al sistemului este egală cu suma valorilor aceluiaș parametru extensiv ce caracterizează fiecare subsistem al sistemului considerat. Volumul și energia sunt numai două exemple de parametri extensivi.

În sfârșit, **parametrii intensivi** nu depind de numărul particulelor sistemului sau de întinderea spațială a acestuia și exprimă unele proprietăți locale ale sistemului. Densitatea, temperatura sau presiunea hidrostatică la o anumită adâncime față de o suprafață liberă a unui volum de apă (și care nu depinde de volumul de apă) sunt exemple de astfel de parametri. Sistemul termodinamic se numește **omogen** dacă fiecare parametru intensiv ce îl caracterizează

zează este uniform (are aceeași valoare în fiecare punct) pe întreaga întindere a sistemului și **omogen pe porțiuni** dacă este constituit din subsisteme omogene. Prin juxtapunerea a două sau mai multe sisteme în echilibru acestea pot să-și păstreze nemodificat unul dintre parametri intensivi un timp îndelungat; ceea ce înseamnă că din punctul de vedere al parametrului sistemele sunt **izolate**.

Dacă sistemele juxtapuse în echilibru având același parametru intensiv de valori diferite, interacționează în sensul egalizării la o aceeași valoare a parametrului vizat, s-a obținut un **contact** (sau mai multe contacte depinzând de numărul parametrilor intensivi implicați) între sistemele juxtapuse.

Se numește **transformare** sau **proces termodinamic** orice modificare a stării unui sistem termodinamic. Procesele termodinamice sunt și ele implicate într-o clasificare din punctul de vedere al modului de desfășurare. Deosebim astfel :

- **Procese cuasistatice** : sunt procesele caracterizate de o evoluție extrem de lentă în care stările intermediare ale evoluției sistemului, între o stare inițială și o stare finală sunt stări de echilibru.

- **Procese nestatice** : în care parametrii sistemului variază rapid și în salturi.

- **Procese reversibile** : care sunt în esență procese cuasistatice ce permit revenirea sistemului din starea finală către cea inițială prin aceeași înșiruire de stări de echilibru fără a produce modificări în mediul exterior. Aceste procese sunt concepte idealizate, nerealizabile în natură.

- **Procese ireversibile** : procese reale care nu sunt reversibile. În general procesele nestatice sunt ireversibile.

Această clasificare a proceselor termodinamice impune o partiție a termodinamicii. astfel :

➤ **Termodinamica clasică** tratează numai sistemele aflate în echilibru sau procesele cuasistatice reversibile.

➤ **Termodinamica proceselor ireversibile**, consideră că parametrii de stare ai proceselor termodinamice variază continuu atât spațial cât și temporal. Până la atingerea stării de echilibru nu se poate vorbi de o descriere globală a întregului sistem; fiind necesară o descriere locală a stării fiecărui punct al sistemului care evoluează spre starea de echilibru termodinamic. Procesele ireversibile sunt influențate, în general, atât de câmpuri de forțe externe (graviforce, centrifugale, electromagnetice) cât și de neuniformitățile unor parametri de stare locală (temperatură, presiune, concentrație, polarizație, magnetizație, potențial chimic). Se numește **funcție de stare**, o caracteristică fizică a sistemului a cărei variație în timpul evoluției procesului termodinamic nu depinde de "traietoria" evoluției, ci doar de stările inițială și finală ale acestuia (temperatura, energia internă, etc.). Mărimile fizice care depind de traietoria evoluției procesului termodinamic (lucrul mecanic și căldura) se numesc **mărimi de proces**. Un proces termodinamic se numește **ciclic** sau **închis** dacă în urma transformării de stare sistemul revine în starea inițială. Într-un astfel de proces, este evident că variația oricărei funcții de stare este nulă, în timp ce variația mărimilor de proces este nenulă.

Stările de echilibru ale oricărui sistem termodinamic pot fi reprezentate grafic prin **puncte figurative** într-un sistem de coordonate în care diverșii parametri ai sistemului sunt folosiți ca axe de coordonate definind astfel **curbe figurative** pentru procesele cuasistatice în această **diagramă termodinamică** a stărilor. *Procesele nestatice nu pot fi reprezentate într-o astfel de diagramă.* Pentru caracterizarea unui sistem aflat în stare de echilibru termodinamic trebuie să cunoaștem un număr suficient de mare de parametri **independenți**. Un astfel de

parametru poate varia la interacția sistemului cu mediul exterior fără a modifica ceilalți parametri. *Numărul de parametri ce definesc complet starea sistemului*, se numește **număr al gradelor de libertate**, iar parametrii de stare respectivi se numesc **grade de libertate** ale sistemului. În cazul sistemelor izolate variația unui grad de libertate poate determina variația celorlalte grade de libertate sau cel puțin a câtorva dintre acestea. Aceasta înseamnă că în cazul sistemelor izolate parametrii independenți intensivi și extensivi ce definesc complet starea sistemului sunt corelați printr-o expresie matematică de forma

$$f(x_1, x_2, \dots, x_m, y_1, y_2, \dots, y_m) = 0 \quad (2.1)$$

în care s-a considerat că x_1, x_2, \dots, x_m ar fi *parametrii intensivi* iar y_1, y_2, \dots, y_m *parametrii extensivi*. Ecuația (2.1) se numește **ecuație de stare**.

Un sistem termodinamic poate fi izolat de mediul exterior printr-un “înveliș”. Dacă un astfel de sistem aflat în starea de echilibru termodinamic nu-și modifică această stare decât prin efectuare de lucru mecanic de către forțele care acționează din exterior asupra lui și dacă, această stare de lucruri se datorează învelișului se spune că învelișul este **adiabatic**. Un înveliș care nu este adiabatic se numește **diaterman**. Orice transformare suferită de un sistem închis într-un înveliș adiabatic se numește **transformare adiabatică**.

În sfârșit sistemul termodinamic care nu schimbă energie cu exteriorul se numește **sistem termodinamic izolat (STI)**.

Termodinamica se dezvoltă ca disciplină de sine stătătoare în baza a **două postulate** și **trei principii** stabilite în urma generalizării unui număr foarte mare de rezultate experimentale și motivate de absența unor eventuale experimente care să le contrazică.

2.1 PRIMUL POSTULAT AL TERMODINAMICII (“principiul general”)

Realitatea demonstrează că parametrii macroscopici care caracterizează starea unui sistem termodinamic nu rămân riguros constanți în timp sau pe toată întinderea sistemului astfel că starea sistemului termodinamic este o idealizare având caracter *instantaneu*. Valorile acestor parametri prezintă **fluctuații** în jurul unor **valori medii**. Sistemul termodinamic pe întinderea căruia există gradienti de temperatură sau de densitate va fi străbătut de fluxuri de căldură sau de masă, astfel că stările ce prezintă astfel de gradienti nu pot fi stări de echilibru și se numesc **stări de neechilibru**.

Sensul evoluției proceselor termodinamice într-un STI aflat în stare de neechilibru termodinamic este precizat de **postulatul întâi al termodinamicii** numit și “**principiul general**” care se enunță astfel : “ Un sistem termodinamic izolat, ajunge întotdeauna după un interval oarecare de timp în starea de echilibru termodinamic și nu poate ieși de la sine(fără intervenție din exterior) din această stare”.

Fizica statistică demonstrează că **fluctuațiile** -adică **abaterile valorilor instantanee ale unui parametru de la valoarea acestuia care ar descrie o stare staționară (nefluctuantă)- sunt cu atât mai mari cu cât sistemul este mai sărac în particule**. Observăm așadar că termodinamica studiază acele sisteme macroscopice pentru care fluctuațiile se pot neglija. În baza acestui postulat fizicianul german **Rudolf Clausius** (1822-1888), a emis ipoteza “**morții termice a Universului**” prin aplicarea principiilor termodinamicii *la sistemele cu extindere infinită unde nu se poate vorbi de starea de echilibru termodinamic*

2.2 POSTULATUL AL DOILEA AL TERMODINAMICII ("principiul zero")

Două sisteme termodinamice care pot schimba căldură între ele se află în *echilibru termic* (sau echilibru *termodinamic*) dacă aduse în contact termic nu schimbă căldură între ele.. Așadar pentru fiecare sistem există un parametru intensiv ce depinde de parametrii săi externi și de energia sa internă, și care are o aceeași valoare pentru toate sistemele termodinamice aflate în echilibru termic. Acest parametru este **temperatura empirică** care se definește în baza **postulatului al doilea al termodinamicii** care afirmă că: "tranzitivitatea este o proprietate generală a echilibru-lui termic". Aceasta înseamnă că dacă sistemul termodinamic A este în echilibru termic cu B care la rândul său este în echilibru cu un alt sistem termodinamic C, atunci sistemele A și C sunt de asemenea în echilibru termic și se scrie :

$$AEB \wedge BEC \Rightarrow AEC \quad (2.2)$$

În această relație semnul "E" desemnează **echilibrul termic**.

2.3 TEMPERATURA EMPIRICĂ

Considerațiile de până acum ne îndreptătesc să observăm că starea de echilibru termodinamic a unui sistem este definită de **parametrii externi** $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ și de un **parametru intensiv** θ numit **temperatură empirică**. Acest parametru este o funcție de stare pentru un set fixat al valorilor parametrilor externi și, toți ceilalți **parametri interni** A_k ai sistemului aflat în starea de echilibru termodinamic vor fi funcții de parametrii externi și de temperatura empirică θ , și vor rezulta din așa numitele **ecuații termice de stare** :

$$A_k = A_k(a_1, a_2, a_3, \dots, \theta) \quad (2.3)$$

Așa se întâmplă cu energia internă U care la echilibrul termic este o funcție de parametrii externi și de temperatura θ sub forma exprimată de **ecuația calorică de stare**:

$$U = U(a_1, a_2, a_3, \dots, \theta) \quad (2.4)$$

Să considerăm un sistem termodinamic α a cărui stare o vom socoti -pentru simplificare- complet determinată de doi parametrii X_α și Y_α și de un sistem β a cărui stare este definită complet de parametrii X_β și Y_β .

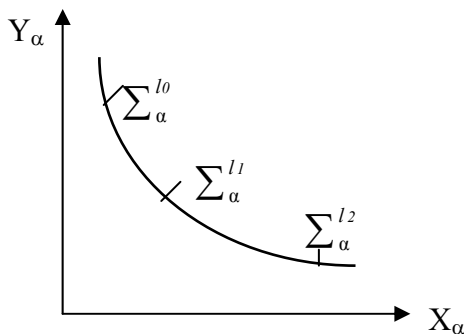


Fig. 2.1 a

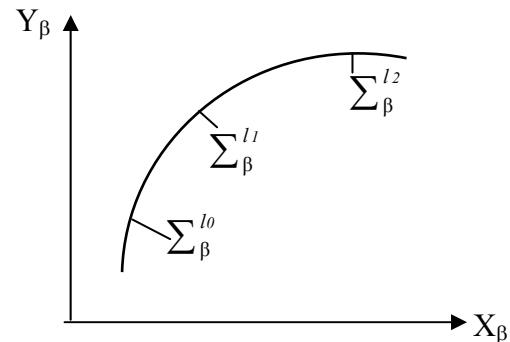


Fig. 2.1 b

Cu referire la figurile 2.1a și 2.1b să presupunem că starea $\Sigma_\alpha^{I_0}$ a sistemului α este în echilibru termodinamic cu starea $\Sigma_\beta^{I_0}$ a sistemului β .

$$\Sigma_\alpha^{I_0}(X_\alpha, Y_\alpha) \mathbf{E} \Sigma_\beta^{I_0}(X_\beta, Y_\beta) \quad (2.5)$$

În diagramele $(X_i, Y_i)_{i=\alpha, \beta}$ stările $\Sigma_\alpha^{I_1}, \Sigma_\alpha^{I_2}, \dots$ ale sistemului α în echilibru termic cu starea $\Sigma_\alpha^{I_0}$ se vor afla pe aceeași curbă așa cum se arată în figura 2-1a. Analog, stările $\Sigma_\beta^{I_1}, \Sigma_\beta^{I_2}, \dots$ în echilibru cu $\Sigma_\beta^{I_0}$ se dipun pe aceeași curbă ca în figura 2-1b. Aceste curbe le vom numi **izoterme**. Relația (2.5) și postulatul al-II-lea al termodinamicii ne vor permite să scriem :

$$\Sigma_\alpha^{I_r} \mathbf{E} \Sigma_\beta^{I_r} \quad r = 0, 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

Izotermele care îndeplinesc condiția (2.6) se numesc **izoterme corespondente**. Considerând și alte stări de echilibru termodinamic care nu sunt în echilibru cu starea $\Sigma_\alpha^{I_0}$ și nici între ele, se vor obține **clase de echivalență ale stărilor de echilibru termic ale sistemului α** definite de relația de echivalență generată de echilibrul termodinamic (care este *reflexiv, simetric și tranzitiv*) și în virtutea raționamentului anterior se vor obține izoterme corespondente pentru starea β așa cum se poate urmări în figurile 2.2 a și 2.2 b.

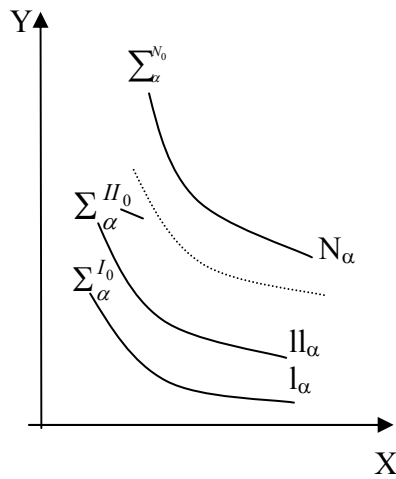


Fig. 2.2 a

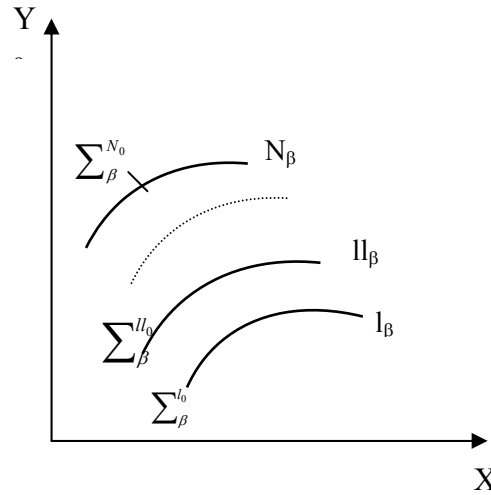


Fig. 2.2 b

Din punct de vedere geometric, familia de izoterme $I_\alpha, II_\alpha, \dots, N_\alpha$ este definită de relația analitică

$$R_\alpha(X_\alpha, Y_\alpha) = C_\alpha \quad (2.7)$$

ca și familia izotermelor corespondente $I_\beta, II_\beta, \dots, N_\beta$:

$$R_\beta(X_\beta, Y_\beta) = C_\beta \quad (2.8)$$

Pe de altă parte cele două familii ale izotermelor corespondente sunt corelate prin intermediul unei relații matematice care leagă parametrii C_α, C_β :

$$\varphi_\alpha(C_\alpha) = \varphi_\beta(C_\beta) \quad (2.9)$$

Prin extinderea raționamentului la un număr oarecare de sisteme $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$ în echilibru termodinamic, se va obține un șir de egalități ce descrie trecerea de la o familie de

izoterme ale unui sistem termodinamic la izotermele corespondente ale unui alt sistem termodinamic în echilibru termic cu acesta :

$$\varphi_{\alpha}(C_{\alpha}) = \varphi_{\beta}(C_{\beta}) = \varphi_{\gamma}(C_{\gamma}) = \dots \quad (2.10)$$

care se particularizează pentru izotermele corespondente ale stărilor echivalente sub forma :

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha}(C_{\alpha}^I) &= \varphi_{\beta}(C_{\beta}^I) = \varphi_{\gamma}(C_{\gamma}^I) = \dots = \theta^I \\ \varphi_{\alpha}(C_{\alpha}^{II}) &= \varphi_{\beta}(C_{\beta}^{II}) = \varphi_{\gamma}(C_{\gamma}^{II}) = \dots = \theta^{II} \\ &\dots\dots\dots \\ \varphi_{\alpha}(C_{\alpha}^N) &= \varphi_{\beta}(C_{\beta}^N) = \varphi_{\gamma}(C_{\gamma}^N) = \dots = \theta^N \end{aligned} \quad (2.11)$$

Se conturează astfel o funcție $\theta = \theta(X, Y)$ care are aceeași valoare pentru toate izotermele corespondente ale unui șir oricât de mare de sisteme termodinamice, adică pentru totalitatea stărilor care se găsesc între ele în echilibru, indiferent de sistemele cărora aparțin. Această funcție se numește **temperatură empirică** și este o funcție de stare.

Temperatura empirică este definită până la o funcție $\psi(\varphi)$ crescătoare a cărui alegere concretă se stabilește convențional.

2.4 ENERGIA INTERNĂ, LUCRUL MECANIC ȘI CĂLDURA

Energia internă U a unui sistem termodinamic rezultă din contribuțiile tuturor formelor de mișcare și de interacțiune dintre particulele sistemului : *energia mișcării de translație și a mișcării de rotație a moleculelor, energia mișcării oscilatorii a atomilor, energia interacțiunii moleculare, energia interatomică a nivelelor electronice ocupate, energia din legăturile intranucleare, etc..* Energia internă este așadar un parametru intern și, prin urmare, la echilibru depinde de parametrii externi a_i și de temperatura T sub forma exprimată de ecuația calorică de stare, $U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$.

Energia totală a unui sistem se compune din **energia internă** și **energia externă** compusă la rândul său din **energia de mișcare a sistemului ca întreg** și **energia potențială a sub-sistemelor componente aflate într-un câmp de forțe**.

Interacțiunea unui sistem termodinamic cu exteriorul său presupune un schimb de energie care se realizează fie cu variația parametrilor externi ai sistemului, fie fără variația acestora. Transferul de energie însoțit de variația parametrilor externi ai sistemului se numește **lucru mecanic** în timp ce energia transferată fără variația parametrilor externi se numește **căldură**. **Lucrul mecanic** L și cantitatea de căldură Q sunt forme neechivalente ale **transferului de energie**. În timp ce lucrul mecanic poate să producă creșterea unei energii de orice fel (electrică, magnetică, elastică, energie potențială în câmp gravitațional, etc.) **căldura** transferată produce doar modificarea energiei interne a sistemului. Transformarea lucrului mecanic în căldură, presupune existența a două sisteme termodinamice puse în contact termic, în timp ce transformarea căldurii în lucru mecanic presupune cooperarea a trei sisteme: unul care cedează energie sub formă de căldură (**sursa de căldură**), altul care primește energie sub formă de căldură și o cedează sub formă de lucru mecanic (**corpul de lucru** sau **agentul purtător**) și ultimul care primește energie sub formă de lucru mecanic. **Lucrul mecanic și cantitatea de căldură** au dimensiunea unei energii, însă *nu sunt forme de energie ci forme ale transferului de energie* așa cum de altfel s-a precizat. Ele reprezintă două moduri diferite de transmitere a energiei și, prin urmare, caracterizează un proces și nu o stare.

Prin convenție se consideră că *lucrul mecanic este pozitiv* dacă este efectuat de către sistem asupra exteriorului acestuia, iar *cantitatea de căldură se consideră pozitivă* dacă sistemul primește energie, fără a-și modifica parametrii externi.

Să considerăm un **sistem termodinamic simplu**, caracterizat de un singur parametru extern a , și de un singur parametru intern A .

Prin definiție lucrul mecanic elementar dL în acest caz se exprimă prin relația :

$$dL = A \cdot da \quad (2.12)$$

Lucrul mecanic este -în general- o mărime de proces depinzând de toate stările intermediare ale procesului și prin urmare, în general, lucrul mecanic nu este o **diferențială totală exactă** ceea ce înseamnă că nu se poate stabili în orice condiții experimentale o funcție L a cărei diferențială totală să coincidă cu expresia $A \cdot da$ conținută în relația (2.12). Din acest motiv se notează lucrul mecanic elementar cu dL și nu cu dL . Același lucru se întâmplă și cu căldura elementară care se va nota cu dQ . Parametrul termodinamic intern A se mai numește și **forță generalizată conjugată** cu parametrul extern, a .

Lucrul mecanic elementar efectuat prin variația elementară a tuturor parametrilor externi în cazul unui sistem caracterizat prin n parametri externi a_1, a_2, \dots, a_n și prin n forțe generalizate A_1, A_2, \dots, A_n în virtutea aditivității energiei se va scrie :

$$dL = \sum_i A_i da_i \quad (2.13)$$

Această expresie conduce la exprimarea **lucrului mecanic total** într-un proces cuasistatic reversibil care evoluează între stările 1 și 2, din relația :

$$L = \int_1^2 \sum_{i=1}^n A_i da_i \quad (2.14)$$

Prin generalizarea unui număr mare de observații experimentale s-a stabilit și se **postulează** că: “lucrul mecanic total efectuat între două stări de echilibru în urma unui proces cuasistatic reversibil, al unui sistem izolat adiabatic nu depinde decât de cele două stări, fiind independent de drumul parcurs de acea transformare”.

Postulatul exprimă faptul că în aceste condiții experimentale integrantul din relația (2.14) este o **diferențială totală exactă**, adică există o funcție scalară de stare U , astfel încât

$$\sum A_i da_i = dU \text{ rezultând } L_{ad} = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 \quad (2.15)$$

Funcția de stare U “neprecizată” decât până la o constantă aditivă aleasă arbitrar definește **energia internă** a sistemului.

2.5 ECUAȚIILE TERMICE DE STARE ȘI ECUAȚIA CALORICĂ DE STARE

Principiile și metodele termodinamicii nu pot stabili dependențele funcționale ale forțelor generalizate A_k conținute în ecuațiile termice de stare (2.3) de parametrii externi și de temperatură și nici expresia analitică a dependenței energiei interne U de aceiași parametri conținuți în ecuația calorică de stare (2.4). Aceste expresii pot rezulta din experiență sau prin metodele fizicii statistice.

Ecuția calorică (2.4) și fiecare dintre ecuațiile termice (2.3) nu sunt independente ci sunt corelate prin ecuații diferențiale cu derivate parțiale. Numărul total al ecuațiilor termice de stare (2.3) la care se adaugă ecuația calorică de stare (2.4), este egal cu numărul gradelor de libertate ale sistemului.

Cunoașterea ecuațiilor termice de stare și a celei calorice permite -prin folosirea principiilor termodinamicii- cunoașterea tuturor proprietăților termodinamice ale sistemului. În cazul particular al **gazului ideal** forța generalizată este presiunea p a gazului, iar parametrul extern, volumul V al incintei ($A = p$ și $a = V$).

Ecuția termică de stare este ecuația Clapeyron :

$$p = p(V, T) = \frac{\nu RT}{V} \quad (2.16)$$

în care p, V, T și ν reprezintă respectiv presiunea, volumul, temperatura și numărul de moli de gaz ideal conținuți în incintă.

Ecuția calorică de stare va fi furnizată de **legea lui Joule**, ca rezultat al integrării ecuației:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.17)$$

Astfel gazul ideal monoatomic este guvernat de **ecuția calorică**

$$U = U(V, T) = \nu C_{\nu V} T + U_0 \quad (2.18)$$

deoarece în cazul acestui sistem termodinamic, **căldura specifică molară la volum constant** $C_{\nu V}$ depinde de temperatură.

Pentru **gazul real** s-au propus mai multe ecuații termice de stare. Forma cea mai generală a fost stabilită statistic de **Mayer și Bogoliubov** :

$$pV = RT \left[1 - \sum_{j,l} \frac{\nu}{\nu+1} \cdot \frac{A_{jl}}{V^j} \cdot \frac{1}{(kT)^l} \right] \quad (2.19)$$

În această relație, coeficienții A_{jl} descriu **potențialul de interacție între moleculele gazului**. Ecuția uzuală rămâne însă **ecuția Van der Waals** :

$$\left(p + \frac{\nu a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT \quad (2.20)$$

în care a și b sunt constante ce nu depind de T și p dar diferă de la un gaz la altul.

Legea lui Joule pentru gazul real Van der Waals are forma :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\nu^2 a}{V^2} \quad (2.21)$$

și arată că în cazul gazului real, energia internă depinde de volum.

2.6: MĂSURAREA TEMPERATURILOR EMPIRICE

Operația de măsurare a temperaturilor empirice presupune stabilirea câtorva convenții :

1; **se convine** mai întâi asupra traductorului etalon numit **termometru**.

2; **se convine** - pentru simplificarea raționamentului – că starea termodinamică a substanței

este complet determinată de un parametru extern X , un parametru intern Y și de temperatura empirică θ , astfel că:

$$\theta = \theta(X, Y) \quad (2.22)$$

3; **se alege** proprietatea descrisă de parametrul X , drept **proprietate termometrică** (în practică parametrul X poate fi presiunea unui gaz menținută constantă, rezistența electrică a unui fir conductor sau semiconductor, lungimea unei coloane de lichid într-un tub de secțiune uniformă, etc.);

4; **se definește** convențional o **izotermă de referință** I_R , în condiții cât mai reproductibile pe care se fixează o valoare Y_0 a parametrului Y căruia îi corespunde valoarea X_0 a parametrului X (figura 2.3) ;

5; **se fixează prin convenție** valoarea T_0 a **temperaturii** corespunzătoare izotermei de referință.

$$\theta(X_0) = T_0 \quad (2.23)$$

6; în privința alegerii explicite a funcției $\theta(X)$ sistemele termometrice se aleg astfel ca θ să fie proporțională cu X : și deci

$$\theta(X) = a X = T_0 \quad (2.24)$$

Rezultă

$$\theta(X) = \theta(X_0) \frac{X}{X_0} = T_0 \frac{X}{X_0} \quad (2.25)$$

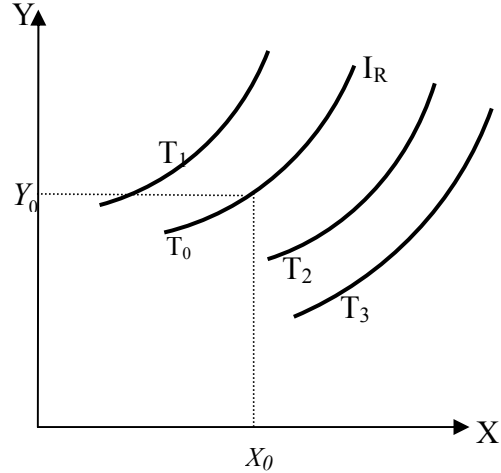


Figura 2.3

2-7: SCĂRI DE TEMPERATURĂ

în practică sistemele standard de măsură (termometrele) se aleg astfel încât temperatura empirică θ să depindă liniar de parametrul de stare X :

$$\theta = a + b X \quad (2.26)$$

Pentru determinarea constantelor a și b trebuie precizate două izoterme de referință cărora li se atribuie valorile θ_1, θ_2 .

Rezultă astfel :

$$a = \frac{\theta_1 X_2 - \theta_2 X_1}{X_2 - X_1} \quad ; \quad b = \frac{\theta_2 - \theta_1}{X_2 - X_1} \quad (2.27)$$

și

$$\theta = \frac{\theta_1 X_2 - \theta_2 X_1}{X_2 - X_1} + \frac{\theta_2 - \theta_1}{X_2 - X_1} X \quad (2.28)$$

- ◆ Scara **CELSIUS** – care folosește următoarele *izoterme de referință* :
 - izoterma corespunzătoare echilibrului dintre gheață și apă, la presiunea de 1 atm. pentru care se convine valoarea $\theta_1 = 0^{\circ}C$.
 - izoterma corespunzătoare echilibrului dintre apă și vaporii de apă la presiunea de 1 atm. pentru care se consideră temperatura empirică $\theta_2 = 100^{\circ}C$.
- ◆ Scara **FAHRENHEIT**– care consideră *aceleași izoterme de referință* ca și scara Celsius însă cărora le asociază temperaturile empirice $\theta_1 = 32^{\circ}F$, $\theta_2 = 212^{\circ}F$.
- ◆ Scara **REAUMUR** –operează cu *aceleași izoterme de referință* cărora le asociază însă valorile $\theta_1 = 0^{\circ}R$, $\theta_2 = 80^{\circ}R$.
- ◆ Scara **KELVIN** – definită prin relațiile (2.24) și (2.25) și adoptată prin *Convenția Internațională din 1954*. Folosește o singură izotermă de referință corespunzătoare **punctului triplu al apei** definit ca fiind temperatura la care apa, gheața și vaporii de apă se găsesc în echilibru, căreia i se atribuie temperatura numită **absolută** $T_0 = 273,16 K$, astfel că relația (2.25) devine :

$$\theta(X) = 273,16 \frac{X}{X_0} \quad (2.29)$$

În această relație $\theta(X)$ se exprimă în Kelvini (K).temperatura de $0K$ nu se definește în scara temperaturilor empirice kelvin, ci în corelație cu scara temperaturilor termodinamice ce va fi definită ulterior odată cu introducerea noțiunii de **temperatură termodinamică absolută, independentă de natura unor proprietăți termometrice**.

Definirea temperaturii empirice permite formularea unui enunț echivalent pentru **principiul zero**: “la echilibrul termodinamic parametrul intern depinde numai de temperatură și de parametrul externi.