

## CURS 3

### ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ A PROCESELOR REVERSIBILE ( I )

#### 3.1 PRINCIPIUL ÎNTÂI AL TERMODINAMICII

Așa cum s-a arătat în secțiunea 2.4 într-un sistem termodinamic izolat adiabatic, lucrul mecanic  $L$  este egal cu variația energiei interne  $\Delta U$  fiind independent de drumul urmat de proces între starea inițială și cea finală. În general însă,  $L \neq \Delta U$  deoarece lucrul mecanic depinde de tipul transformării. **Principiul întâi** (sau "**primul principiu**") al termodinamicii afirmă că "energia internă a unui sistem este funcție univocă de starea lui și variază numai sub influența unor interacțiuni cu exteriorul". Acest enunț este echivalent cu ecuația :

$$Q = \Delta U + L \quad (3.1)$$

care constituie forma matematică **globală** a primului principiu al termodinamicii.

**Forma diferențială** (locală) a principiului întâi se scrie :

$$dQ = dU + dL \quad (3.2)$$

Pentru sistemele termodinamice **deschise** care schimbă și particule cu exteriorul, ultimele două ecuații se scriu :

$$Q = dU + L - \mathcal{W} \quad (3.3)$$

respectiv

$$dQ = dU + dL - d\mathcal{W} \quad (3.4)$$

în care  $\mathcal{W}$  reprezintă **energia de transport**, primită sau cedată de sistem prin schimbul de particule cu exteriorul. Trebuie subliniat că spre deosebire de procesele cuasistatice în care forțele generalizate  $A_k$  sunt funcții doar de parametri externi și de temperatură, în procesele nestatice acestea depind de parametrii externi, de parametrii interni, de derivatele lor în raport cu timpul și, bineînțeles de temperatură.

#### 3.2 CAPACITĂȚI CALORICE ȘI CĂLDURI SPECIFICE

Să observăm că atât energia internă  $U$  cât și căldura  $Q$  depind de parametrii externi  $a_i$  și de temperatura  $T$

$$U = U(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, T) \quad (3.5)$$

$$Q = Q(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, T) \quad (3.6)$$

Prin diferențierea relației (3.5) se obține :

$$dU = \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_k, T, k \neq i} da_i + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT, \quad i = 1 \div n \quad (3.7)$$

Analog se poate scrie variația infinitesimală  $dQ$  a căldurii:

$$dQ = \sum_i \left( \frac{\partial Q}{\partial a_i} \right)_{a_{k,T}} da_i + \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{a_i} dT \quad (3.8)$$

Prin înlocuirea ultimelor două relații în (2.32) se obține :

$$\sum_i \left( \frac{\partial Q}{\partial a_i} \right)_{a_{k,T}} da_i + \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{a_i} dT = \sum_i \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_{k,T}} + A_i \right] da_i + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT \quad (3.9)$$

în care s-a ținut seama că:

$$dL = \sum_{i=1}^n A_i da_i \quad (3.10)$$

În urma identificării celor doi membri în (3.9) rezultă

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial a_i} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T + A_i \quad (3.11)$$

respectiv ,

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{a_i} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} \quad (3.12)$$

Prin definiție se introduc următoarele mărimi :

a). **Capacitatea calorică la parametrii externi  $a_i$  constanți:**

$$C_{a_i} = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{a_i} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} ; \quad \langle C_{a_i} \rangle = \frac{J}{K} \left( \frac{joul}{kelvin} \right) \quad (3.13)$$

b). **Capacitatea calorică la parametrii interni  $A_i$  constanți :**

$$C_{A_i} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{A_i} ; \quad \langle C_{A_i} \rangle = \frac{J}{K} \quad (3.14)$$

c). **Căldura latentă asociată parametrului extern  $a_i$  :**

$$\lambda_{a_i} = \left( \frac{\partial Q}{\partial a_i} \right)_T \quad (3.15)$$

d). **Capacitatea termică (sau calorică) într-o transformare oarecare :**

$$C = \frac{dQ}{dT} ; \quad \langle C \rangle = \frac{J}{K} \quad (3.16)$$

Capacitățile calorice sunt mărimi extensive depinzând de cantitatea de substanță din sistem. Capacitatea calorică a unui mol de substanță se numește **căldură specifică molară** sau **capacitate calorică molară  $C_v$**  și se exprimă prin relația :

$$C_v = \frac{C}{\nu} ; \quad \langle C_v \rangle = \frac{J}{mol K} \quad (3.17)$$

spre deosebire de **căldura specifică masică  $c$**  care reprezintă **capacitatea calorică a unității de masă**

$$c = \frac{C}{m} ; \quad \langle c \rangle = \frac{J}{Kg K} \quad (3.18)$$

Rezultă conform ecuației (3.16),

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} dQ = \int_{T_1}^{T_2} C dT = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (3.19)$$

Notațiile introduse prin definițiile (3.13) - (3.16) permit transcrierea ecuației (3.11):

$$\lambda_{a_i} = \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T + A_i \quad (3.20)$$

și a relației (3.8) sub forma:

$$dQ = C dt = \sum_i \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_k, T} + A_i \right] da_i + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT \quad (3.21)$$

echivalentă cu :

$$C = C_{a_i} + \sum_i \lambda_{a_i} \left( \frac{da_i}{dT} \right) \quad (3.22)$$

Această relație se păstrează și în cazul menținerii parametrilor de forță  $A_i$  constanți :

$$C_{A_i} = C_{a_i} + \sum_i \lambda_{a_i} \left( \frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{A_i} \quad (3.23)$$

Pentru un sistem termodinamic simplu, în care  $A = p$  și  $a = V$ , ecuația (3.23) ia forma particulară:

$$C_p = C_V + \lambda_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.24)$$

în care se ține seama de (3.22) și se obține:

$$C_p = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.25)$$

ecuație numită **relația lui Mayer generalizată** între capacitățile calorice *la presiune constantă*  $C_p$  și *la volum constant*,  $C_V$ .

Dacă sistemul este *gazul ideal* și se iau în considerare ecuația termică de stare  $pV = \nu RT$  și legea lui Joule  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$  se obține **relația lui Mayer între căldurile specifice molare la presiune constantă**  $C_{vp}$  și *la volum constant*  $C_{vV}$ :

$$C_{vp} = C_{vV} + R \quad (3.26)$$

echivalentă cu relația între capacitățile calorice  $C_p$  și  $C_V$ ,

$$C_p = C_V + \nu R \quad (3.27)$$

### 3.3 CONSECINȚE ȘI FORMULĂRI ECHIVALENTE ALE PRINCIPIULUI ÎNTÂI AL TERMODINAMICII

În baza relației (3.2) care conține formularea matematică generală a principiului întâi se deduce că:

$$dU = \delta Q - \delta L \quad (3.28)$$

adică “*variația energiei interne a unui sistem termodinamic în urma evoluției acestuia între o stare inițială și una finală rezultă din schimbul de căldură și de lucru mecanic cu exteriorul*”. Relația (3.28) exprimă și constatarea că *deși  $\delta Q$  și  $\delta L$  nu sunt diferențiale totale, diferența lor definește o diferențială totală  $dU$  stabilind astfel că energia internă  $U$  este o funcție de stare*. Într-un proces ciclic,  $dU = 0$ , ceea ce presupune  $Q = L$ . Această egalitate exprimă, din punct de vedere cantitativ *echivalența lucrului mecanic cu căldura*. De aceea acest principiu se mai numește și **principiul echivalenței**. Din punct de vedere calitativ, relația  $Q = L$  exprimă constatarea că “*lucrul mecanic într-un proces ciclic poate fi efectuat numai pe seama căldurii primite de la corpurile exterioare*”. În plus dacă  $Q = 0$ ,  $L = 0$ . Deci “*nu poate exista un proces ciclic în care să se producă lucru mecanic fără ca sistemul termodinamic implicat să primească energie din exterior*”, adică **nu se poate realiza un perpetuum mobile de speța întâi**. Și în procesele izoterme ale gazului ideal  $Q = L$  ca rezultat al legii lui Joule. În procesele izocore,  $dV = 0$  și  $Q = \Delta U$ , iar în cele adiabatice  $Q = 0$  iar  $L = -\Delta U$ . În acest caz lucrul mecanic devine o funcție de stare.

În sfârșit, primul principiu al termodinamicii exprimă **legea conservării și transformării energiei** în cazul sistemelor termodinamice izolate de mediul exterior ( $L = 0$ ,  $Q = 0$ ) care presupun în mod necesar  $\Delta U = 0$  adică  $U = \text{constant}$ .

### 3.4 PRINCIPIUL AL DOILEA AL TERMODINAMICII

Primul principiu al termodinamicii stabilește existența energiei interne ca funcție de stare. Vom arăta în cele ce urmează că și principiul al-II-lea evidențiază o nouă funcție de stare numită **entropie**. Mai întâi însă, se dovedește a fi necesar un comentariu asupra transferului de energie între sistemele termodinamice în contact.

*Căldura și lucrul mecanic sunt două forme de transfer al energiei calitativ neechivalente. În timp ce lucrul mecanic poate contribui nemijlocit la creșterea oricărei forme de energie, căldura produce nemijlocit doar creșterea energiei interne a sistemului.*

Experiența arată că în timp ce în procesul de transformare a lucrului mecanic în căldură se poate obține doar variația stării termodinamice a receptorului de căldură, în procesul invers de transformare a căldurii în lucru mecanic, concomitent cu răcirea corpului care produce căldură, se produce și variația stării termodinamice a altor sisteme implicate în proces: fie a substanței de lucru (în cazul proceselor deschise), fie a altor corpuri (în cazul proceselor ciclice închise) când substanța de lucru cedează acestor corpuri o parte din căldura primită de la sursa caldă. *Variația stării corpului de lucru (dacă procesul este deschis) sau cedarea unei părți de căldură de către substanța de lucru altor corpuri și modificarea stării termodinamice a acestor corpuri într-un proces ciclic de transformare a căldurii în lucru mecanic se numește compensație.*

Experiența dovedește că *fără compensație, căldura nu poate fi transformată în lucru mecanic*, în timp ce *lucrul mecanic se poate transforma fără compensație în căldură*. Acel dispozitiv visat și căutat continuu care ar reuși transformarea periodică fără compensație a căldurii unui corp oarecare în lucru mecanic, s-a numit **perpetuum mobile de speța a-II-a**.

Dispozitivul sau “mașina” care transformă căldura în lucru mecanic într-un proces ciclic se numește **mașină termică**. Funcționarea unei astfel de mașini, presupune implicarea a trei sisteme: sursa caldă, sursa rece și agentul termic (sau substanța de lucru).

Se definește *randamentul termic*  $\eta$  al unei mașini termice prin relația :

$$\eta = \frac{L}{Q_1} \quad (3.29)$$

în care  $L$  este *lucrul mecanic produs de către substanța de lucru*, iar  $Q_1$  *căldura primită de aceasta*. Lucrul mecanic produs se datorează căldurii consumate ce rezultă din diferența între căldura furnizată agentului termic de sursa caldă și căldura cedată de agentul termic mediului exterior:

$$L = Q_1 - |Q_2| \quad (3.30)$$

Rezultă așadar:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (3.31)$$

Dacă mașina termică funcționează după **un ciclu Carnot reversibil** se notează cu  $T_1$  *temperatura (în scara Kelvin) sursei calde* și cu  $T_2$  *aceea a sursei reci* randamentul calculat după relația (3.30) coincide cu:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.32)$$

În urma unei analize minuțioase a fenomenelor implicate într-un mare număr de observații experimentale și a generalizării datelor obținute au rezultat câteva consecințe:

- *randamentul ciclului Carnot nu depinde de substanța de lucru, ci numai de temperaturile surselor de căldură* (așa cum se observă și din relația (3.32)). Această constatare constituie de fapt **prima teoremă a lui Carnot**.

- prin combinarea relațiilor (3.29) și (3.32) și prin considerarea faptului că *dintre toate transformările ciclice, ciclul Carnot reversibil prezintă randamentul maxim*, se constată că:

$$L = Q_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (3.33)$$

și cum  $\frac{T_2}{T_1} > 0$ , rezultă  $L < Q_1$  ceea ce exprimă faptul că *“într-o transformare ciclică, căldura nu poate fi transformată integral în lucru mecanic”*.

- realitatea fizică exprimată prin relația  $T_2 < T_1$  conduce la constatarea evidentă că *totdeauna randamentul  $\eta$  este subunitar*.

- dacă  $T_2 = T_1$ , rezultă  $L = 0$  ceea ce exprimă faptul că *“o mașină termică nu poate funcționa cu o singură sursă de căldură”*.

- în cazul proceselor ireversibile, temperaturile  $T_1$  și  $T_2$  ale surselor de căldură diferă de temperaturile extreme ale substanței de lucru;.

- Fenomenele disipative inerente, implicate în acest sistem determină scăderea randamentului, astfel că:

$$1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \Leftrightarrow \frac{|Q_2|}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1} \quad (3.34)$$

sau încă,

$$\eta_{irrev.} < \eta_{rev.} \quad (3.35)$$

În sfârșit, egalitatea:

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (3.36)$$

permite definirea unei **scări de temperatură absolute**, în care se consideră  $T_1 = 273,16 \text{ K}$ ;  $T_2 = T$  (temperatura ce se măsoară),  $Q_2 = Q$  (căldura cedată) și  $Q_1 = Q_0$  (căldura primită).

$$T = 273,16 \frac{|Q|}{Q_0} \quad (3.37)$$

Temperatura  $T$  definită de această relație se numește **absolută** (întrucât *nu depinde de sistemul termometric* utilizat) și coincide cu temperatura exprimată de relația (2.25).

Prin considerarea *convenției de semn* asupra căldurii relația (3.36) se scrie sub forma echivalentă :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.38)$$

și se numește **egalitatea lui Clausius pentru transformări biterme reversibile**. O astfel de transformare ciclică, bitermă și reversibilă este și ciclul Carnot .

### 3.5 PRINCIPIUL AL DOILEA PENTRU PROCESE REVERSIBILE

*Sistemul termodinamic caracterizat de o capacitate calorică ce tinde spre infinit se numește termostat*. Temperatura unui termostat nu variază apreciabil în urma stabilirii contactului termic. Referindu-ne la enunțul principiului II în formularea lui Carathéodory observăm că “în vecinătatea unei stări de echilibru există puncte ce nu pot fi atinse printr-o transformare adiabatică, pornind dintr-o stare inițială arbitrar aleasă”.

Într-adevăr, să considerăm un sistem care urmează un proces cuasistatic reversibil între stările 1 și 2 primind de la un termostat căldura  $Q > 0$ . Notând cu  $L_1$  lucrul mecanic efectuat de către sistem în acest proces, conform principiului întâi,

$$Q = U_2 - U_1 + L_1 \quad (3.39)$$

Forțăm sistemul ajuns în starea 2 să revină în starea 1 printr-o transformare adiabatică. Pentru aceasta va trebui să efectuăm asupra sistemului un lucru mecanic,  $L_2$ .

Se poate scrie:

$$0 = U_1 - U_2 + L_2 \quad (3.40)$$

Adunând relațiile (3.39) și (3.40) se obține:

$$Q = L_1 + L_2 > 0 \quad (3.41)$$

S-a ajuns astfel la concluzia că întreaga căldură primită în acest ciclu se transformă integral - fără compensație - în lucru

meccanic, constatare ce intră în contradicție cu principiul II.

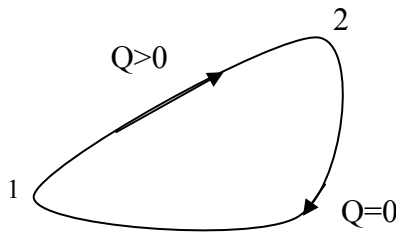


Figura 3.1

Se confirmă deci *formularea lui Carathéodory* a principiului doi numită și **principiul inaccesibilității adiabatice**.

Sistemul termodinamic în care toate părțile componente au aceeași temperatură se numește **sistem termic omogen**. Într-un astfel de sistem, evoluția unui proces izoterm urmează drumul ce unește stări caracterizate de aceeași temperatură cu temperatura stării inițiale. Cu alte cuvinte “în vecinătatea fiecărei stări a unui sistem termic omogen există stări ce nu pot fi atinse printr-o transformare izotermă”.

Această constatare exprimă formularea **principiului inaccesibilității izoterme echivalent cu principiul zero**. Ca urmare, două curbe izoterme ce corespund unor temperaturi diferite nu se pot intersecta. O adiabată și o izotermă se pot intersecta într-un singur punct.

Principiul inaccesibilității izoterme conferă astfel temperaturii empirice caracterul unei funcții de stare, în timp ce principiul inaccesibilității adiabatice va defini o nouă funcție de stare numită **entropie**. Definirea acestei noi funcții de stare presupune însă alte câteva elemente pregătitoare.

În primul rând să considerăm un sistem termodinamic ce parcurge un **ciclu Carnot reversibil** și să analizăm principalele rezultate obținute în urma abordării unui astfel de proces:

- ciclul Carnot este un ciclu foarte simplu și constă în parcurgerea a două izoterme ( $1 \rightarrow 2$  și  $3 \rightarrow 4$ ) și a două adiabate ( $4 \rightarrow 1$  și  $2 \rightarrow 3$ ) ( figura 3.2 ) ;

- ciclul este reversibil dacă se desfășoară suficient de lent pentru a putea parcurge succesiv numai stări de echilibru ;

- reversibilitatea ciclului presupune că se poate transporta căldură de la o sursă mai rece la una mai caldă pe seama unui lucru mecanic primit din exterior;

- este singurul ciclu reversibil ce se desfășoară între două temperaturi extreme date, cu un randament maxim. În realitate, ciclurile mașinilor termice sunt nereversibile.

- ciclul Carnot poate fi parcurs și invers, în sensul că substanța de lucru împrumută o cantitate de căldură  $Q_2$  de la sursa rece de temperatură  $T_2$  răcind-o și mai mult și cheltuind lucru mecanic transferă sursei calde de temperatură  $T_1$  o cantitate de căldură  $Q_1$ , încălzind-o suplimentar. Acesta este principiul mașinilor frigorifice.

- randamentul mașinii termice care descrie un ciclu Carnot este independent de natura substanței de lucru care suferă succesiunea de transformări depinzând doar de cantitățile de căldură schimbate cu cele două izvoare sau de temperaturile acestora (**prima teoremă a lui Carnot**):

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.42)$$

Nici o mașină termică folosită în tehnică nu funcționează după un ciclu Carnot, acest concept fiind o idealizare. Dacă mașina funcționează după un ciclu ireversibil oarecare și

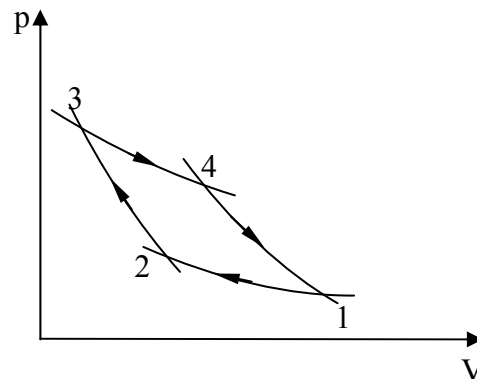


Figura 3.2

primește în decursul acestui ciclu aceeași cantitate de căldură  $Q_1$  ca și în cazul ciclului reversibil, atunci lucrul mecanic  $L_{irrev}$  pe un ciclu ireversibil este mai mic decât lucrul mecanic  $L_{rev}$  pe un ciclu reversibil iar “randamentul unei mașini ireversibile  $\eta_{irrev}$  va fi și el mai mic decât randamentul mașinii reversibile,  $\eta_{rev}$ . (a doua teoremă a lui Carnot).

Ecuția (3.38) se reduce la egalitatea

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (3.43)$$

sau ținând seama de convenția de semn pentru căldură,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.44)$$

Să presupunem că un sistem termodinamic caracterizat prin parametrii de stare  $p$  și  $V$ , evoluează după un ciclu reversibil arbitrar, reprezentat în figura 3.3. Acest ciclu poate rezulta dintr-o “conlucrare” a unui număr infinit de mare de cicluri infinitesimale de tipul AB B<sub>1</sub>A<sub>1</sub>, BCC<sub>1</sub>B<sub>1</sub>, etc.

În transformarea BA a ciclului elementar AB B<sub>1</sub>A<sub>1</sub> din figura 3.3, sistemul primește căldura  $dQ_1$ , iar în transformarea A<sub>1</sub>B<sub>1</sub> cedează căldura  $dQ_2$ . Vom aproxima ciclul ABB<sub>1</sub>A<sub>1</sub> printr-un ciclu elementar Carnot AB<sub>2</sub>B<sub>1</sub>A<sub>2</sub> construind izotermele AB<sub>2</sub> și B<sub>1</sub>A<sub>2</sub> pe care schimburile de căldură vor fi socotite a fi  $dQ_1'$  și respectiv  $dQ_2'$ , iar diferențele  $dQ_1 - dQ_1'$  și respectiv  $dQ_2 - dQ_2'$  vor tinde la zero prin considerarea ciclurilor elementare infinitesimale, astfel încât, conturul continuu al ciclului arbitrar poate fi înlocuit prin segmente elementare infinitezimale de izoterme și adiabate. În acest mod un ciclu reversibil arbitrar, poate fi parcurs cu ajutorul unui număr infinit de izvoare de căldură, ale căror temperaturi variază infinit de puțin de la un izvor la altul, sistemul parcurgând succesiv o infinitate de stări de echilibru. Fiecărui ciclu elementar astfel considerat i se poate aplica ecuația (3.44). Prin integrarea acestei expresii între punctele X și Y se obține:

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0 \quad (3.45)$$

$$\int_{XAY} \frac{dQ}{T} + \int_{YA_1X} \frac{dQ}{T} = 0 \text{ sau } \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3.46)$$

În această expresie, integrala se consideră pe conturul ciclului. Cantitatea  $\frac{dQ}{T}$  se numește **căldură redusă** iar egalitatea exprimată prin relația (3.46) se numește **egalitatea lui Clausius** și exprimă constatarea că “într-o transformare ciclică reversibilă suma algebrică a căldurilor reduse este nulă”.

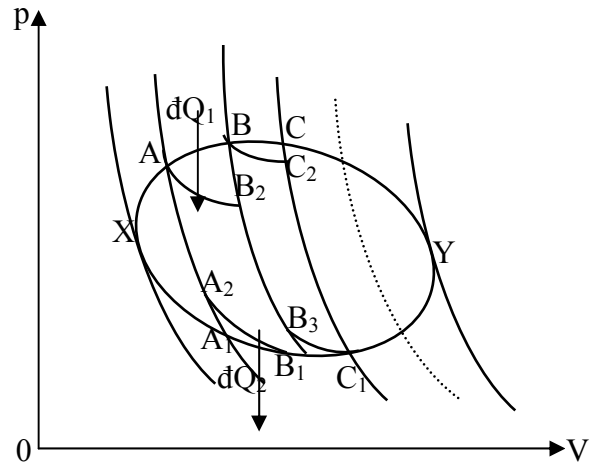


Figura 3.3



Această constatare se extinde la cazul **ciclului ireversibil** și se generalizează sub forma **relației lui Clausius**:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (3.47)$$

Egalitatea lui Clausius (3.46) are o semnificație aparte semnalând existența unei noi funcții de stare, ceea ce face ca *principiul al-II-lea al termodinamicii să alăture o nouă funcție de stare* acelora deja cunoscute (*energia internă  $U$  introdusă de primul principiu și temperatura empirică  $T$  definită de principiul inaccesibilității izoterme*). Așadar, *deși căldura elementară  $dQ$  nu este o diferențială totală exactă, factorul  $(1/T)$  conținut în integrantul din expresia (3.46) face ca  $dQ/T$  să devină o diferențială totală exactă a unei noi funcții scalare notată cu  $S$  și numită **entropie**.*

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad (3.48)$$

Se poate obține variația finită  $\Delta S$  a entropiei între stările 1 și 2 în conformitate cu relația (3.48) sub forma:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (3.49)$$

Transformarea pe parcursul căreia entropia se păstrează la o valoare (relativă) constantă se numește **izentropică** și relația (3.48) se interpretează astfel: “*într-o transformare reversibilă în cursul căreia sistemul absoarbe căldură, entropia crește, iar într-una în care sistemul cedează energie sub formă de căldură, entropia scade*”. În transformarea adiabată ( $dQ = 0$ ), entropia rămâne constantă, adică “*transformarea adiabatică este o transformare izentropică reversibilă*”.

Relația diferențială (3.48) și expresia matematică a principiului întâi

$$dQ = dU + dL \quad (3.50)$$

conduc la **ecuația fundamentală a termodinamicii**:

$$TdS = dU + dL \quad (3.51)$$

Se observă că *entropia este definită (ca și energia internă) până la o constantă aditivă arbitrară, astfel că pe parcursul unui proces se poate estima doar variația entropiei între stările inițială și finală. Într-o transformare ciclică variația entropiei este nulă.*

De asemenea, *deși aditivitatea nu este o proprietate generală a funcțiilor de stare, (a se avea în vedere temperatura) în baza aditivității căldurii elementare, entropia rezultă a fi o funcție aditivă.*

## STUDIUL INDIVIDUAL

### S.I. 3-1: FORMULĂRI ECHIVALENTE ALE PRINCIPIULUI AL DOILEA

În anul 1824 inginerul francez **Sadi Carnot** (1796 – 1832) formulează principiul al-II-lea astfel: “*toate mașinile care primesc căldură de la două izvoare date și care efectuează un proces ciclic reversibil au același randament*”. Acesta este un enunț primar cu un oarecare grad de generalitate.

Au fost formulate însă și enunțuri *specifice* ca de exemplu:

- formularea lui **W. Thomson (lord Kelvin – 1851)**: “*nu este posibil un proces ciclic prin care căldura primită de la un singur izvor termic să fie transformată în lucru mecanic*”.

Această formulare *exclde realizarea unui perpetuum mobile de speța a doua*.

- formularea lui **Clausius**: “*nu este posibil un proces ciclic prin care căldura să treacă de la sine (fără consum de lucru mecanic) de la un izvor rece la unul cald*”.

Există peste două sute de formulări ale principiului II, toate echivalente, fundamentarea teoretică a termodinamicii însă, bazându-se pe formularea lui **Carathéodory** enunțată în 1909: “*în apropierea oricărei stări termice de echilibru termodinamic omogen, există altă stare care se deosebește oricât de puțin de prima, și care nu poate fi atinsă niciodată, plecând din prima stare, într-un proces cvasistatic, reversibil și adiabatic*”

Procesele ciclice ce se desfășoară prin implicarea a două surse de căldură se numesc **biterme** iar acelea care presupun conlucrarea a mai multor surse se numesc **politerme**.

Desigur trebuie avut în vedere că *principiul al-II-lea se referă la mașinile termice*, deci la dispozitivele care efectuează procese ciclice și nu la producerea lucrului mecanic într-un proces unidirecțional cum ar fi de exemplu acela rezultat în urma unei explozii produse de combustia unui vas cu benzină. *Formularea lui Thomson* exprimă cel mai bine esența tuturor formulărilor: *pentru ca o mașină termică să transforme energia calorică primită în lucru mecanic este neapărat necesar să existe cel puțin două surse de căldură caracterizate de temperaturi diferite*. Mașina va prelua căldură de la sursa “mai caldă” și va ceda căldură (în cantitate mai mică) sursei mai “rece”. Randamentul mașinii, așa cum afirmă și formularea lui Carnot, *va depinde într-un proces reversibil numai de temperaturile celor două surse și nu de caracteristicile interne ale mașinii*.

### S.I. 3-2: PROCESE TERMODINAMICE POLITROPE CUASISTATICE

*Transformările sistemelor termodinamice în care capacitatea calorică rămâne constantă pe durata evoluției se numesc transformări politrope (procese termodinamice politrope).*

Să considerăm un *sistem termodinamic simplu* (un fluid) în care  $A = p$  și  $a = V$ .

Ecuatiile (3.23) - (3.25) permit scrierea unor ecuații echivalente pentru acest sistem :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \quad (3-2-1)$$

$$C - C_V = \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dV \quad (3-2-2)$$

În plus dacă sistemul simplu este *gazul ideal*  $pV = \nu RT$ , astfel că se pot scrie și relațiile:

$$dT = \frac{1}{\nu R} (pdV + Vdp) \quad (3-2-3)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\nu RT}{p}\right) = \frac{\nu R}{p} \quad (3-2-4)$$

care introduse în (3-2-2) conduc la ecuația :

$$\frac{C_p - C}{C_v - C} p dV + V dp = 0 \quad (3-2-5)$$

Raportul  $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$  în procesele politrope este o constantă și se numește **indice politropic**.

Se obține ecuația diferențială:

$$n \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad (3-2-6)$$

care integrată conduce la  $\ln(pV^n) = \text{constant}$  ecuație echivalentă cu

$$pV^n = \text{constant} \quad (3-2-7)$$

S-a obținut astfel **ecuația politropei gazului ideal** în coordonate  $(p, V)$ . Din această ecuație și prin considerarea ecuației termice de stare a gazului ideal rezultă alte două ecuații echivalente:

$$TV^{n-1} = \text{constant} \quad (3-2-8)$$

și

$$Tp^{\frac{1-n}{n}} = \text{constant} \quad (3-2-9)$$

Prin particularizarea ecuațiilor politropei se obțin ecuațiile tuturor proceselor termodinamice cunoscute:

a) procese **izobare**, pentru care  $C = C_p$  și  $n=0$ .

b) procese **izocore**, în care  $C = C_v$  și  $n \rightarrow \pm\infty$ .

c) procese **izoterme**, pentru care  $c \rightarrow \infty$  și  $n=1$ .

d) procese **adiabatic**, pentru care  $C = 0$  și  $n=\gamma$

în care  $\gamma$  este așa numitul **exponent adiabatic** sau **indice izentropic** și în virtutea relației lui Mayer ( $C_p > C_v$ ), valoarea sa este supraunitară ( $\gamma > 1$ ) ceea ce face ca în diagrama  $(V, p)$  adiabata ( $pV^\gamma = \text{constant}$ ) să fie mai înclinată decât izoterma ( $pV = \text{constant}$ ) așa cum se observă în figura 3-2-1.

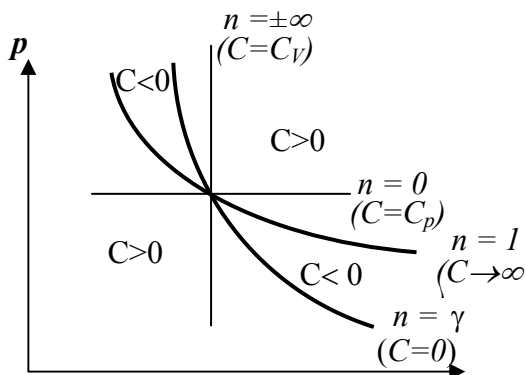


Figura 3-2-1

### S.I. 3-3: LUCRUL MECANIC ȘI CĂLDURA ÎN PROCESELE POLITROPICE PARTICULARE ALE GAZULUI IDEAL

Pornind de la expresia lucrului mecanic infinitesimal și prin considerarea *ecuației politropei*:

$$P_1 V_1^n = pV^n = \text{constant} \quad (3-3-1)$$

obținem ,

$$dL = p dV = p_1 \left( \frac{V_1}{V} \right)^n dV \quad (3-3-2)$$

astfel că *lucrul mecanic efectuat de gazul ideal în cursul evoluției sale între stările 1 și 2 se*

va scrie

$$L_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] \quad (3-3-3)$$

sau ținând seama și de ecuația termică de stare  $pV = \nu RT$ ,

$$L_{1 \rightarrow 2} = \frac{\nu RT_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] = \frac{\nu RT_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] \quad (3-3-4)$$

$$L_{1 \rightarrow 2} = \frac{\nu RT_1}{n-1} \left[ 1 - \frac{T_2}{T_1} \right] = \frac{\nu R}{n-1} (T_1 - T_2) = \frac{1}{n-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \quad (3-3-5)$$

expresie care se particularizează pentru toate celelalte procese *cuasistatice și reversibile*:

**a); transformări izobare:**  $p_2 = p_1$

$$L_{1 \rightarrow 2} = p_1 (V_2 - V_1) = \nu R (T_2 - T_1) \quad (3-3-6)$$

**b); transformări izocore:**  $n \rightarrow \pm\infty, L_{1 \rightarrow 2} = 0$ .

**c); transformări izoterme ( $n = 1$ ):** descrise de relația (3-3-4) pentru  $n \rightarrow 1$ . Avem:

$$\lim_{n \rightarrow 1} \frac{1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] = -\ln \frac{V_1}{V_2} = \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3-3-7)$$

și

$$L_{1 \rightarrow 2} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (3-3-8)$$

**d); transformări adiabaticice ( $n = \gamma$ )**

$$L_{1 \rightarrow 2} = \frac{\nu R}{\gamma-1} (T_1 - T_2) \quad (3-3-9)$$

Utilizând relația lui Mayer ( $C_p - C_V = \nu R$ ) și definiția exponentului adiabatic  $\gamma \left( \gamma = \frac{C_p}{C_V} \right)$  se

obțin capacitățile calorice  $C_p$  și  $C_V$  în funcție de  $\gamma$ :

$$C_V = \frac{\nu R}{\gamma-1} \text{ și } C_p = \gamma C_V = \gamma \frac{\nu R}{\gamma-1} \quad (3-3-10)$$

care introduse în (3-3-9) conduc la relația:

$$L_{1 \rightarrow 2} = C_V (T_1 - T_2) = U_1 - U_2 = -\Delta U \quad (3-3-11)$$

Pentru a stabili expresia căldurii în procesele politrope particulare a) – d) ne vom folosi de expresia matematică a primului principiu:

$$\begin{aligned} Q_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 + L_{1 \rightarrow 2} &= C_V (T_2 - T_1) + \frac{\nu R}{n-1} (T_1 - T_2) = C_V (T_2 - T_1) - \\ &- \frac{C_p - C_V}{n-1} (T_2 - T_1) = \frac{n-\gamma}{n-1} C_V (T_2 - T_1) \end{aligned} \quad (3-3-12)$$

În general se poate scrie:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = C_n(T_2 - T_1) = \frac{n - \gamma}{n - 1} C_V(T_2 - T_1) \quad (3-3-13)$$

din care se obține expresia **capacității calorice  $C_n$  a procesului politrop**:

$$C_n = \frac{n - \gamma}{n - 1} C_V \quad (3-3-14)$$

Valorile particulare ale lui  $n$  asociate transformărilor politropice a) – d) permit obținerea expresiilor căldurii schimbate în aceste procese. Astfel:

**a);** în transformarea *izobară* ( $n = 0, C_n = C_p$ )

$$Q_p = C_p(T_2 - T_1) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) \quad (3-3-15)$$

**b);** în transformarea *izocoră* ( $n \rightarrow \pm\infty$  și  $C_V = C_n$ )

$$Q_V = C_V(T_2 - T_1) = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (3-3-16)$$

**c);** în transformarea *izotermă* ( $n \rightarrow 1, C_n = C_V \rightarrow \pm\infty$ ) se obține:

$$Q_T = L_T = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3-3-17)$$

**d);** în transformarea *adiabatică* ( $n = \gamma, C_n = 0$ )

$$Q_{ad} = 0 \quad (3-3-18)$$

Există transformări particulare caracterizate de un indice politropic  $1 < n < \gamma$  pentru care *căldura specifică molară  $C_{vm}$  este negativă*.

În cursul acestor transformări, gazul se răcește deși primește căldură din exterior, întrucât efectuează un lucru mecanic mai mare ca valoare decât valoarea căldurii primite, utilizând pentru aceasta o parte din energia lui internă.

De asemenea, gazul se încălzește ca urmare a transferului de căldură către mediul exterior. Zonele în care *capacitățile calorice  $C_n$  (respectiv căldurile specifice molare  $C_{vm}$ ) sunt negative, sunt conținute între izotermă și adiabată în figura 3-2-1 și în banda hașurată în diagrama din figura 3-3-1.*

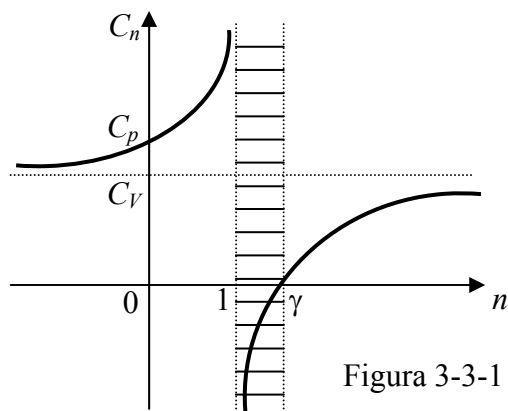


Figura 3-3-1

### S.I. 3-4: LEGĂTURA DINTRE ECUAȚIILE TERMICE DE STARE ȘI ECUAȚIA CALORICĂ

Principiul II al termodinamicii permite stabilirea unei *corelări între ecuațiile termice de stare și ecuația calorică*. În acest scop, având în vedere formulele (3.48) și (3.51) și ecuația (3-3-18) se poate scrie:

$$dS = \frac{dU + \sum A_i da_i}{T} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_i} dT + \sum \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{T, a_k} + A_i \right] da_i}{T} \quad (3-4-1)$$

Considerând de asemenea,

$$S = S(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, T) \quad (3-4-2)$$

obținem:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_{a_k, T} da_i \quad (3-4-3)$$

de unde prin identificarea coeficienților pentru  $dT$  și  $da_i$  din ecuațiile (3-4-1) și (3-4-2) se obțin relațiile :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{a_i} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} \quad (3-4-4)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_{a_k, T} = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right) + A_i \right] \quad (3-4-5)$$

și întrucât  $dS$  este diferențială totală exactă, vor fi satisfăcute egalitățile:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial a_i \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial a_i} \quad (3-4-6)$$

ceea ce conduce la:

$$T \left( \frac{\partial A_i}{\partial T} \right)_{a_i} = \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T + A_i \quad (3-4-7)$$

adică la o relație diferențială între forțele generalizate  $A_i$  și energia internă  $U$ .

Ecuția (3-4-7) se particularizează pentru gazul ideal cu luarea în considerare a ecuației termice de stare  $p = \frac{\nu RT}{V}$  și punând  $A = p$  și  $a = V$  se obține  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$  adică **legea lui Joule**,

semnalată și cu altă ocazie.