

## CURS 4

### 4.1 PRINCIPIUL AL DOILEA AL TERMODINAMICII

#### PENTRU PROCESSE IREVERSIBILE

*Existența entropiei ca funcție de stare a unui sistem termodinamic în echilibru constituie de fapt esența principiului al II-lea al termodinamicii pentru procesele cuasistatice.*

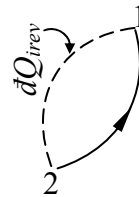
Să analizăm în continuare ecuațiile care descriu procesele *nestatice*. Mai întâi vom observa că *măsura ireversibilității unui proces dintr-un sistem închis este variația entropiei.*

Practica demonstrează că *procesele nestatice, cu excepția supraconductibilității și a suprafluidității sunt ireversibile.* Pentru a intui cu o oarecare exactitate ireversibilitatea proceselor nestatice să observăm că *destinderea unui gaz în vid este ireversibilă* întrucât prin destinderea gazului în vid nu se efectuează lucru mecanic.

Pentru a readuce gazul în starea inițială va trebui să cheltuim lucru mecanic pentru comprimare, operație ce ar conduce la încălzirea acestuia. Îndepărtarea acestei călduri - necesară pentru a nu produce modificări – în exterior- ar trebui realizată prin transformarea ei în lucru mecanic, ori această operație ar fi imposibilă fără compensație.

*Difuzia gazelor* este un alt proces ireversibil și separarea acestora în urma difuziei ar necesita de asemenea transformarea căldurii rezultate prin comprimare în lucru mecanic, fără compensație. În sfârșit, *fluxul de căldură* rezultat prin stabilirea contactului termic între două sisteme cu temperaturi diferite ar implica pentru readucerea sistemului în starea inițială, recuperarea unei cantități de căldură de la corpul mai rece, transformarea ei *necompensată* în lucru mecanic apoi transformarea acestuia în căldură pentru a reface energia inițială a corpului mai cald.

Să considerăm un sistem termodinamic care urmează un proces *nestatic ireversibil* între stările 1 și 2 pe calea marcată întrerupt în figura auxiliară de mai sus. Pentru aceasta, sistemul preia de la un termostat căldura  $\delta Q_{irev}$  și efectuează lucrul mecanic  $\delta L_{irev}$ . Traectoria marcată întrerupt în figură nu poate fi marcată prin curbă continuă întrucât un proces *nestatic nu se poate reprezenta printr-o diagramă termodinamică.*



Să presupunem că sistemul ar trece din starea 1 în starea 2 *printr-un proces cuasistatic reversibil* pe calea marcată prin curbă continuă :

$$\delta Q_{irev} = dU + \delta L_{irev} \quad (4.1)$$

$$\delta Q = dU + \delta L \quad (4.2)$$

Scăzând ultimele două relații se obține *pentru un proces ciclic*:

$$du = \delta Q_{irev} - \delta L_{irev} = \delta Q - \delta L \quad (4.3)$$

sau

$$\delta Q_{irev} - \delta Q = \delta L_{irev} - \delta L \quad (4.4)$$

Analiza acestei relații presupune câteva comentarii:

♦ diferența  $\Delta \equiv \delta Q_{irev} - \delta Q$  conținută în (4.4) nu poate fi nulă, întrucât aceasta ar echivala cu

o inversare a procesului pe cale cuasistatică fără a produce modificări exteriorului (cedând termostatului cantitatea de căldură  $\bar{d}Q = \bar{d}Q_{irev}$  și efectuând lucrul  $\bar{d}L = \bar{d}L_{irev}$ ).

◆ diferența nu poate fi pozitivă deoarece aceasta ar însemna că pe parcursul ciclului s-a efectuat lucrul mecanic  $\bar{d}L_{irev} - \bar{d}L > 0$  numai pe seama căldurii termostatului  $\bar{d}Q_{irev} - \bar{d}Q > 0$  fără compensație.

◆ diferența poate fi negativă întrucât aceasta ar echivala cu cedarea (la revenirea cuasistatică a sistemului în starea inițială) căldurii  $\bar{d}Q - \bar{d}Q_{irev} > 0$  termostatului pe seama lucrului exterior  $\bar{d}L - \bar{d}L_{irev} > 0$  fenomen permis de principiul al II-lea. Rezultă că:

$$\bar{d}Q > \bar{d}Q_{irev} \quad (4.5)$$

și

$$\bar{d}L > \bar{d}L_{irev} \quad (4.6)$$

De asemenea, relațiile:

$$dS = \frac{\bar{d}Q}{T} > \frac{\bar{d}Q_{irev}}{T} \quad (4.7)$$

conduc prin integrare la expresia variației  $\Delta S$  a entropiei:

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\bar{d}Q_{irev}}{T} \quad (4.8)$$

Această relație exprimă **principiul al-II-lea al termodinamicii pentru procese nestatice**:

“procesele necuasistatice ireversibile ale unui sistem izolat adiabatic sunt însoțite întotdeauna de creșterea entropiei”. În cazul unui sistem neizolat, entropia poate varia datorită atât schimbului de căldură cu exteriorul cât și datorită ireversibilității sistemului. În acest sens inegalitatea (4.5) se transformă în egalitate prin adăugarea în membrul drept al unui termen suplimentar  $|\bar{d}Q_n|$ , pe care-l vom numi **căldură necompensată**. Variația diferențială totală  $dS$  a entropiei sistemului va rezulta ca sumă între variația diferențială  $\bar{d}_i S$  a entropiei datorată

ireversibilității procesului și variația  $\bar{d}_e S = \frac{|\bar{d}Q_n|}{T}$  datorată schimbului de căldură cu exteriorul:

$$dS = \bar{d}_i S + \bar{d}_e S \quad (4.9)$$

Dintre aceste variații numai  $dS$  este o diferențială totală exactă și întrucât pentru toate procesele ireversibile  $\bar{d}_i S > 0$  rezultă

$$dS = \frac{|\bar{d}Q_n|}{T} \quad (4.10)$$

Pentru aceste procese ultima relație conduce la:

$$\oint dS > \oint \frac{|\bar{d}Q_n|}{T} \quad (4.11)$$

și cum  $s$  este o funcție de stare, se obține:

$$\oint \frac{|\bar{d}Q_n|}{T} < 0 \quad (4.12)$$

S-a obținut inegalitatea Clausius conținută în relația (3.47). Se constată că “în sistemele izolate adiabatic nu se pot produce procese ciclice ireversibile”.

Într-adevăr, pentru aceste sisteme, întrucât entropia este funcție de stare,  $\oint dS = 0$  și cum

$\bar{d}Q_n = 0$  se obține  $\oint dS = \oint \frac{\bar{d}_i Q}{T} > 0$ , relații care se exclud reciproc. Dacă sistemele nu sunt izolate

adiabatic ecuația  $\oint dS = \oint \left( \alpha_i S + \frac{|dQ_n|}{T} \right) = 0$  presupune ca

$$\oint \frac{|dQ_n|}{T} = -\oint \alpha_i S < 0 \quad (4.13)$$

Din această relație se desprinde concluzia că “sistemele neizolate care suportă transformări ireversibile transferă exteriorului o entropie egală cu creșterea entropiei în sistem datorată ireversibilității” (semnificația fizică a violării semnului din relația (4.13)).

## 4.2 TEMPERATURA *TERMODINAMICĂ* ȘI TEMPERATURA *ABSOLUTĂ*

Să considerăm o mașină termică reversibilă ce funcționează între două izvoare de căldură: unul cald aflat la temperatura  $\theta_1$  de la care preia căldura  $Q$  și unul rece aflat la temperatura  $\theta_0$  arbitrar aleasă ca origine a temperaturilor – căruia îi cedează căldura  $Q_0$ . Raportul căldurilor schimbate va fi astfel funcție numai de  $\theta$

$$\frac{Q}{Q_0} = f(\theta) \quad (4.14)$$

O mașină termică reversibilă  $M_1$  ce funcționează între izvoarele de căldură având temperaturile  $\theta_1$  și  $\theta_2$  cu care schimbă căldurile  $Q_1$  și  $Q_2$  se poate asocia cu o altă mașină termică  $M_2$  care primește căldura  $Q_2$  de la sursa mai rece a mașinii  $M_1$  și cedează căldura  $Q_0$  sursei sale reci. Ansamblul celor două mașini termice va funcționa ca o singură mașină reversibilă și în baza

relației (4.14) se poate scrie:  $\frac{Q_2}{Q_0} = f(\theta_2)$  pentru mașina  $M_2$  și  $\frac{Q_1}{Q_0} = f(\theta_1)$  pentru an-

samblul  $M_1 + M_2$  sau împărțind relațiile, se obține:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} \quad (4.15)$$

Rezultă că raportul valorilor cantităților de căldură pe care le schimbă o mașină termică reversibilă cu cele două izvoare este egal cu raportul valorilor corespunzătoare ale funcției  $f(\theta)$  pentru temperaturile surselor cu care se realizează schimbul. Dacă  $Q_1 > Q_2$  rezultă  $f(\theta_1) > f(\theta_2)$  ceea ce înseamnă că funcția  $f(\theta)$  este monoton crescătoare. Egalitatea exprimată prin relația (4.15) nu distinge între sursa caldă și sursa rece rămânând valabilă și la temperaturi mai mici de  $\theta_0$  și permite astfel *definirea unei scări de temperatură independentă de substanța de lucru*. **W.Thomson** a ales *scara termodinamică a temperaturilor* notând  $f(\theta) = T$  astfel că relația (4.15) se scrie:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4.16)$$

Un *termometru termodinamic* ar consta așadar într-un “șir” de mașini termice reversibile cuplate, fiecare mașină termică efectuând același lucru mecanic  $L$ , astfel că se poate scrie:

$$L = Q_1 - Q_2 = Q_2 - Q_3 = \dots ; \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_3}{T_3} = \dots$$

Din aceste relații se obține că:

$$T_1 - T_2 = T_2 - T_3 = T_3 - T_4 = \dots \dots \dots \quad (4.17)$$

Cum ordonarea căldurilor impune ordonarea temperaturilor, *va exista o temperatură corespunzând izvorului ce nu mai are disponibilitate de energie pentru a o furniza următoarei mașini din șir.* Rezultă astfel că **temperatura “de zero” a scării termodinamice de temperatură este temperatura cea mai scăzută posibilă, adică zero absolut.**

### 4.3. METODELE TERMODINAMICII

Termodinamica folosește în principal două metode de investigare a fenomenelor fizice, metode ce iau în considerare principiile termodinamice expuse mai sus: **metoda proceselor ciclice** și **metoda potențialelor termodinamice** (sau a **funcțiilor caracteristice**).

- **Metoda ciclurilor** presupune aproximarea fenomenului fizic real printr-un proces ciclic reversibil convenabil ales. Este cea mai veche metodă de investigare folosită în termodinami-că însă prezintă inconvenientul că pentru stabilirea unei legi care să descrie cât mai precis fenomenul trebuie găsit ciclul termodinamic cel mai convenabil

Vom exemplifica această metodă pentru stabilirea *ecuației Clapeyron-Clausius* care descrie variația presiunii vaporilor saturați cu variația temperaturii. Pentru aceasta să considerăm un sistem compus dintr-un lichid și vapori saturați care urmează ciclul Carnot din figura 4.1.

Figura prezintă următoarele transformări: pe porțiunea 1→2 sistemul se destinde izoterm, la temperatura  $T$ , cu păstrarea constantă a presiunii. Sistemul preia de la sursa caldă căldura  $Q_1 = \lambda$  și o cantitate de lichid egală cu unitatea va trece în stare de vapori. În urma destinderii adiabatică 2→3, temperatura scade cu  $dT$ , iar presiunea cu  $dp$ . Urmează comprimarea izotermă 3→4 pe care se cedează sursei reci căldura  $Q_2$  la temperatura  $T - dT$  și presiune constantă, apoi comprimarea adiabatică 4→1 cu creșterea temperaturii la valoarea inițială,  $T$ .

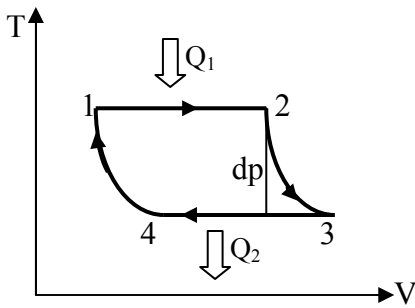


Figura 4.1

Lucrul mecanic pe ciclu este egal cu  $Q_1 - Q_2 = (v_2 - v_1)dp$  în care  $v_1$  și  $v_2$  sunt *volumele specifice* ale lichidului și respectiv vaporilor.

Randamentul ciclului se scrie  $\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_1} = \frac{v_2 - v_1}{\lambda} dp$ . Întrucât ciclul considerat este un ciclu

Carnot  $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}$  și deci,  $\frac{v_2 - v_1}{\lambda} dp = \frac{dT}{T}$  din care se obține **ecuația**

**Clapeyron-Clausius**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} \quad (4.18)$$

Această ecuație *exprimă variația presiunii vaporilor saturați cu variația temperaturii.*

Mai frecvent se folosește o altă metodă de investigare, concepută de **Gibbs**.

- **Metoda potențialelor termodinamice** sau **metoda funcțiilor caracteristice** care va fi expusă în continuare, se bazează pe **relația fundamentală a termodinamicii**

$$TdS \geq dU + \sum_i A_i da_i \quad (4.19)$$

și pe proprietățile funcției de stare a unui sistem termodinamic numită și **funcție caracteristică**:

- unele variabile independente ale funcției de stare pot fi exprimate prin intermediul derivatelor parțiale ale celorlalte variabile independente;
- înțelegând prin **lucru mecanic util** diferența între lucrul mecanic total și cel care a produs variația de volum, valoarea acestuia în transformările reversibile este egală cu descreșterea funcției caracteristice;
- echilibrul sistemului termodinamic se stabilește pentru valorile extreme ale funcțiilor caracteristice corespunzătoare, pentru care variabilele de stare rămân constante.

Cum starea termodinamică a unui sistem este caracterizată de o variabilă mecanică – presiune sau volum – și de o variabilă termică – temperatura sau entropia – se pot defini patru funcții caracteristice, fiecare din ele depinzând de o variabilă mecanică și una termodinamică conform schemei:

S	U	V
H		F
p	G	T

În această schemă, funcțiile caracteristice au fost notate cu  $U$ ,  $H$ ,  $F$  și  $G$  și reprezintă respectiv, **energia internă** ( $U$ ), **entalpia** ( $H$ ), **energia liberă** ( $F$ ) și **entalpia liberă** ( $G$ ).

#### 4.4. POTENȚIALE TERMODINAMICE . RELAȚIILE “ MAXWELL ” ȘI “ GIBBS- HELMHOLTZ ”.

Numim **potențial termodinamic** o funcție caracteristică a cărei valoare descrește în timpul evoluției spre echilibru a unui sistem termodinamic. Toate cele patru funcții caracteristice conținute în schemă depind fiecare de un parametru intensiv ( $p$  sau  $T$ ) și de un parametru extensiv ( $S$  sau  $V$ ) și sunt – așa cum va rezulta în continuare – **potențiale termodinamice**. **Entropia** – deși este o funcție caracteristică – nu este potențial termodinamic deoarece în timpul evoluției unui sistem izolat spre echilibru într-un proces real (irreversibil), entropia crește (nu descrește!).

În cele ce urmează, vom analiza fiecare din cele patru potențiale termodinamice și anume:

##### 1) ENERGIA INTERNĂ CA **POTENȚIAL TERMODINAMIC**

Prin integrarea expresiei primului principiu scris sub formă diferențială,

$$dU = \delta Q - \delta L \quad (4.20)$$

se obține valoarea energiei interne  $U$  până la o constantă arbitrară  $U_0$  numită **energie de zero**.

$$U = \int (\delta Q - \delta L) + U_0 \quad (4.21)$$

Energia de zero reprezintă valoarea energiei interne la temperatură de 0 K, adică  $\lim_{T \rightarrow 0K} U = U_0$ .

La  $T = 0K$  mișcarea moleculelor și atomilor încetează rămânând totuși o mișcare în interiorul atomilor, de exemplu mișcarea electronilor, astfel că energia de zero va rezulta din însumarea energiei potențiale a legăturilor chimice cu energiile cinetice electronice, de vibrație și de rotație moleculară. Principiul al II-lea al termodinamicii ne permite să scriem:  $\delta Q = TdS = dU + pdV$  din care se obține

$$dU = \delta Q - pdV = TdS - pdV \quad (4.22)$$

expresie din care se constată că  $U = U(S, V)$  și

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (4.23)$$

Se obțin prin identificarea expresiilor (4.22) și (4.23) relațiile:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V ; \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (4.24)$$

Aceste relații permit estimarea temperaturii și a presiunii dacă se cunoaște expresia analitică a energiei interne ca funcție de entropie și volum.

Să presupunem că analizăm un sistem termodinamic mai complex asupra căruia în afara forțelor de presiune din exterior mai acționează și forțe de altă natură (electrice, magnetice, etc.). Fie  $\delta L$  lucrul mecanic total,  $\delta L_u$  lucrul mecanic util produs de sistem și  $pdV = \delta L_e$  lucrul mecanic efectuat împotriva forțelor de presiune externă.

$$\delta L_e = \delta L_u + pdV \quad (4.25)$$

se obține în cazul proceselor reversibile, izentropice și izocore ( $S, V = \text{constant}$ ),  $dU = -\delta L_u$  sau  $L_u = -\Delta U$ . Rezultă deci, că în orice transformare reversibilă, izentropică și izocoră, descreșterea energiei interne se regăsește în lucrul mecanic util produs de sistem.

Inegalitatea lui Clausius  $dS \geq \delta Q/T$  conduce la  $dU \leq TdS - pdV$  relație din care deducem că la echilibru ( $S$  și  $V$  constante),  $dU \leq 0$ . Această inegalitate conferă energiei interne calitatea de potențial termodinamic. Cum  $dU$  este diferențială totală exactă, condiția echivalentă

$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$  permite obținerea **primei relații Maxwell**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (4.26)$$

De asemenea cu relațiile (4.25) se poate calcula  $\delta L_e$ :

$$\delta L_e = pdV = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

și se obține pentru  $dT$  expresia

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V dS + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} dV \quad (4.27)$$

relații, care introduse în  $\delta Q = C_V dT + \lambda_V dV = TdS$  conduc la expresiile pentru **capacitatea calorică la volum constant**  $C_V$  și pentru **căldura latentă**  $\lambda_V$ , ce permit estimarea **căldurii schimbate**  $\delta Q$ :

$$C_V = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} ; \quad \lambda_V = -\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} \quad (4.28)$$

Se constată astfel că, prin cunoașterea expresiei analitice  $U = U(S, V)$  se pot stabili în întregime proprietățile termodinamice ale sistemului.

Energia internă se numește *potențial termodinamic* deoarece în expresia (4.24) valoarea presiunii (forță generalizată) se exprimă în funcție de energia internă așa cum într-un câmp conservativ forța se exprimă în funcție de energia sa potențială  $E_p$ :

$$\vec{F} = -\nabla E_p.$$

Dacă energia internă se consideră ca funcție de alți parametri decât  $S$  și  $V$ , ea își poate pierde calitatea de potențial termodinamic.

## 2) ENTALPIA, $H = H(p, S)$

Să diferențiem produsul  $pV$  (între presiune și volum, considerați ca parametri) numit **energie potențială de presiune**.

$$d(pV) = pdV + Vdp \quad (4.29)$$

Se obține:

$$dQ = dU + pdV = dU + d(pV) - Vdp = d(U + pV) - Vdp \quad (4.30)$$

Se notează  $H \equiv U + pV$ . Mărima notată cu  $H$  s-a numit **entalpie** sau **potențial Massieu**.

Interpretarea fizică a entalpiei rezultă din următoarea experiență: considerăm un cilindru cu piston de arie  $\sigma$  în interiorul căruia se găsește un gaz, așa cum se poate urmări în figura 4.2. Gazul din cilindru și greutatea  $G = mg$  alcătuiesc un singur sistem numit **sistem lărgit**. Energia totală  $E$  a unui astfel de sistem, va fi:

$$E = U + Gh = U + p \sigma h = U + pV = H \quad (4.31)$$

Această relație arată că entalpia este egală cu suma dintre energia internă și energia potențială de presiune.

Ecuția (4.31) reclamă scrierea entalpiei diferențiale  $dH$ :

$$dH = dQ + Vdp = TdS + Vdp \quad (4.32)$$

ceea ce ne permite să considerăm  $H = H(S, p)$  și  $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$  care prin identificare cu (4.32) conduce la:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p ; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (4.33)$$

Ecuția termică a gazului ideal permite să observăm că  $H$  este suma a două funcții de stare, deci  $dH$  este o diferențială totală exactă și se poate scrie:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (4.34)$$

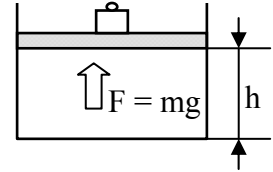


Figura 4.2

S-a obținut astfel **a doua relație a lui Maxwell**.

Ținând seama de ecuațiile (4.22), (4.25) și (4.32) rezultă că *pentru procesele reversibile, izentropice și izobare,  $L_u = -\Delta H$  ceea ce arată că în cazul acestor procese, scăderea entalpiei este egală cu lucrul mecanic util produs de sistem.*

Din considerarea relației lui Clausius (4.19) rezultă *pentru aceste procese că sistemul rămâne în echilibru atunci când  $dH \leq 0$  indiferent dacă procesul este reversibil ( $dH = 0$ ) sau ireversibil ( $dH < 0$ ).* Eliminând entropia  $S$  între ecuațiile (4.34) se obține ecuația termică

$$f(p, V, T) = 0$$

în timp ce ecuația calorică este furnizată de relația de definiție și se scrie:

$$U(V, S) = H - pV = H - p \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (4.35)$$

### 3) ENERGIA LIBERĂ, $F(V, T)$

*Energia internă și entalpia depinzând de  $S$  se folosesc în general pentru procesele adiabactice. Pentru procesele izotermice, se folosesc celelalte două funcții caracteristice energia liberă și entalpia liberă care vor depinde de temperatură (ca parametru intensiv).*

*Să considerăm un sistem termodinamic ce trece de la starea 1 la starea 2 printr-o transformare izotermă reversibilă primind căldura  $Q$  și efectuând lucrul mecanic  $L$ . Se pot scrie relațiile:*

$$U_2 - U_1 = Q - L \quad ; \quad \frac{Q}{T} = S_2 - S_1 \quad (4.36)$$

din care

$$L = Q - (U_2 - U_1) = TS_2 - TS_1 - (U_2 - U_1) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

În această etapă, se introduce *energia liberă*

$$F \equiv U - TS \quad (4.37)$$

care conține în membrul drept al relației de definiție (4.37) numai funcții de stare, conferin - dui-se astfel calitatea de funcție de stare. Mai mult, energia internă și entropia fiind determinate – *pentru o stare dată*- până la câte o constantă arbitrară  $U_0$  și respectiv  $S_0$  și *energia liberă  $F$  va rezulta aproximată la valoarea unei constante arbitrare  $U_0 - S_0T$ .*

Să extragem în continuare *interpretarea fizică a energiei libere*. Cu referire la figura 4.3 să considerăm că în interiorul unui sistem  $B$  izolat adiabatic, se află un alt sistem  $A$  izolat adiabatic, ambele sisteme fiind la temperatura  $T$  și în ambele sisteme putând avea loc procese izoterme.

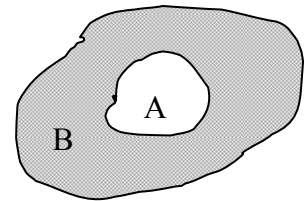


Figura 4.3

Notând cu  $dU$  variația energiei interne a corpului  $A$  și cu  $dU'$  variația energiei interne a mediului exterior  $B$ , atunci în conformitate cu *conservarea energiei pentru sisteme cuplate*,

$$dU + dU' = 0 \quad (4.38)$$

De asemenea în conformitate cu *principiul al-II-lea*

$$dS + dS' \geq 0 \quad (4.39)$$

unde  $dS$  și  $dS'$  sunt variațiile de entropie ale corpului  $A$  și respectiv, ale mediului  $B$ .

*Presupunem că subsistemul  $A$  execută un lucru mecanic  $dL'$  asupra corpurilor din mediul exterior,  $B$ .*

$$dU' = TdS' + dL' \quad (4.40)$$



sau ținând seama de (4.38), se obține:

$$dS - \frac{dU + dL'}{T} \geq 0 \quad (4.41)$$

din care se deduce relația

$$dU - TdS \leq -dL' \quad (4.42)$$

echivalentă cu

$$d(U - TS) = dF \leq -dL \quad (4.43)$$

care pentru procese izoterme reversibile ia forma

$$-dF = dL' \quad (4.44)$$

Această ecuație exprimă constatarea că în procesele reversibile variația energiei libere a sistemului este egală cu lucrul mecanic efectuat de sistem. Diferențiind relația de definiție (4.37) pentru procesele izoterme se obține:

$$dF = dU - TdS \quad (4.45)$$

Prin compararea ecuațiilor (4.44) și (4.45) se observă că *energia liberă a sistemului este acea parte din energia sa totală care poate fi transformată în lucru mecanic într-un proces izoterm*, motiv pentru care se mai numește și **energie utilizabilă**. Produsul  $TS$  se numește **energie legată** și reprezintă *acea parte din energia internă care nu poate fi transformată, la temperatură dată, în lucru mecanic și apare sub formă de căldură*. Diferențiind din nou relația (4.37) însă pentru procese care implică și o variație a temperaturii se obține:

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = dQ - pdV - dQ - SdT = -SdT - pdV \quad (4.46)$$

Pe de altă parte relația (4.46) arată că  $F = F(T, V)$  și

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.47)$$

Comparând ultimele două ecuații se obțin prin identificare, relațiile:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V ; \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (4.48)$$

Cum  $dF$  este diferențială totală exactă se obține încă

$$-\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (4.49)$$

Această relație se numește **a treia relație a lui Maxwell**.

Adoua ecuație (4.48) reprezintă ecuația termică de stare, iar ecuația calorică, se scrie:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (4.50)$$

și se numește *prima ecuație Gibbs-Helmholtz* la volum constant (în condițiile unui lucru mecanic nul). Ținând seama de prima relație (4.48) se poate scrie

$$dS = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} dV - \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} dT = dQ/T \quad (4.51)$$

în care  $dQ = C_V dT + \lambda_V dV$ . Se obțin astfel expresii pentru  $C_V$  și  $\lambda_V$  în funcție de  $F$ .

$$C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad \text{și} \quad \lambda_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad (4.52)$$

#### 4) ENTALPIA LIBERĂ, $G(T, p)$ (potențialul GIBBS)

Se definește prin relația  $G = F + pV$ . Se poate scrie:

$$G = F + pV = U - TS + pV = H - TS \quad (4.53)$$

Această relație arată că entalpia liberă este o funcție de stare și dacă se consideră produsul  $pV$  ca fiind **energie exterioară** se observă că entalpia liberă  $G$  rezultă din diferența între energia internă totală  $H$  și **energia legată**  $TS$ .

Se obține prin diferențierea relației de definiție

$$\begin{aligned} dG &= dF + pdV + Vdp = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = \\ &= dU - \delta Q + \delta L - SdT + Vdp. \end{aligned} \quad (4.54)$$

în care se ține seama că  $\delta Q = dU + \delta L$  și încă,

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4.55)$$

În aceste ecuații s-au considerat numai forțele de presiune externă și au fost neglijate forțele nemecanice. Pe de altă parte,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (4.56)$$

Rezultă prin identificarea ultimelor două ecuații, relațiile:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (4.57)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (4.58)$$

Ultima relație poate conduce -prin integrare - la obținerea ecuației termice a sistemului. Ecuația calorică va rezulta din (4.53) scriind că:

$$U = G + TS - pV = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (4.59)$$

Din faptul că  $dG$  este o diferențială totală exactă, deducem **a patra relație a lui Maxwell**:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (4.60)$$

În plus, ecuațiile (4.53) și (4.57) conduc la **a doua ecuație Gibbs-Helmholtz**.

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)_p \quad (4.61)$$

Dacă se consideră că asupra sistemului acționează în afara forțelor de presiune externă și alte forțe nemecanice, conform ecuației (4.25) vom putea scrie:

$$TdS \geq dU + \delta L_u + pdV \quad (4.62)$$

din care rezultă

$$dU - TdS + pdV \leq -\delta L_u \quad (4.63)$$

sau ținând seama că într-un proces izoterm și izobar

$$dG = dU - TdS + pdV \quad (4.64)$$

relația (4.63) conduce la

$$dG \leq -dL_u = dL \quad (4.65)$$

unde  $dL_u = -dL$  reprezintă *lucrul mecanic efectuat de sistem*.

Relația (4.65) evidențiază faptul că în procesele reversibile izoterm-izobare ale unui sistem, *descreșterea entalpiei libere este egală cu lucrul mecanic util produs de sistem iar în cazul proceselor ireversibile de acest tip, această descreștere rămâne mai mică decât lucrul mecanic util. Sistemul se va afla în echilibru la  $p$  și  $T$  constante când  $dG = 0$ .*

#### 4.5. PRINCIPIUL AL TREILEA AL TERMODINAMICII (*principiul lui Nernst*)

**Principiul întâi** al termodinamicii *interzice realizarea unui perpetuum mobile de speța întâia, fără a face vreo referire la funcționarea unei mașini monotermice sau a unui perpetuum mobile de speța a doua.*

**Principiul al doilea** vine să precizeze că *este imposibilă funcționarea unei mașini termice cu o singură sursă de căldură în timp ce cu două surse de căldură, cu temperaturi diferite, acest lucru se produce- în cazul ideal- , cu randamentul*

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} . \quad (4.66)$$

În aplicațiile practice, se urmărește ca *acest randament să fie cât mai mare posibil* însă, oricum *valoarea sa nu poate depăși 100%*. Întrebarea care se pune este: *”randamentul poate atinge această valoare” ?*

Analizând relația (4.66) se observă că pentru ca randamentul unei mașini termice ideale să atingă valoarea de 100% trebuie *sau temperatura  $T_2$  a sursei reci să fie de 0K, sau temperatura  $T_1$  a sursei calde să fie infinită.*

Principiul al doilea al termodinamicii lasă deschisă problema atingerii unor astfel de performanțe întrucât în enunțul său nu apare nici un fel de limitare în acest sens. Pe de altă parte, în natură nu există corpuri cu temperatura de zero absolut și atingerea acestei temperaturi ar necesita aceeași cheltuială de energie ca și atingerea unei temperaturi infinite. Din punctul de vedere economic, o astfel de problemă nu ar prezenta nici un interes. Atingerea lui zero absolut este însă o problemă deschisă de activitățile practice care solicită răspuns la întrebarea *dacă temperatura de zero absolut poate fi atinsă.* Apare, așadar, necesitatea formulării unui nou principiu de contradicție *care se opune realizării temperaturii de zero absolut.* În urma generalizării rezultatelor experimentale obținute în domeniul temperaturilor joase a rezultat că *”nu se poate atinge zero absolut prin nici o experiență* “. Analiza consecințelor principiului al doilea al termodinamicii a pus în evidență că pentru procese reversibile entropia unui sistem este *”precizată”* până la valoarea unei constante aditive arbitrare. Extinzând analiza comportării sistemelor termodinamice în vecinătatea temperaturii de zero absolut, **Planck** (1911) a arătat că *această constantă nu este deloc arbitrară.* În baza constatărilor că *în apropierea lui zero absolut, sistemele termodinamice își modifică radical proprietățile calorice s-a stabilit în acest sens că diferența:*

$$\Delta F - \Delta U = T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \quad (4.67)$$

conținută în ecuația Gibbs-Helmholtz *descrește mai repede decât liniar cu scăderea temperaturii*

către zero absolut.

Asta înseamnă că pentru  $T \rightarrow 0$ , factorul  $\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \rightarrow 0$ .

Comportările variațiilor  $\Delta U$  și  $\Delta F$  în funcție de temperatură pot fi urmărite în figura 4.4 care ne permite să formulăm următoarea constatare : “când temperatura tinde spre zero absolut în sistemele în echilibru, în procese cvasistatice izoterme, variația energiei libere  $F_2 - F_1$  încetează să mai depindă de temperatură ” .Rezultă prin urmare că

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} = 0 \quad (4.68)$$

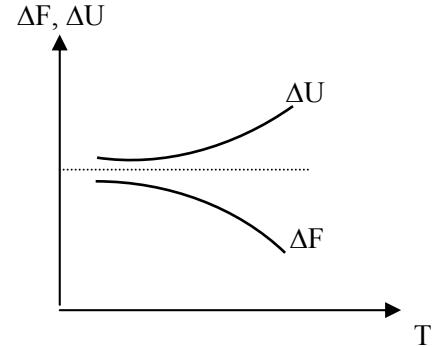


Figura 4.4

Cum  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ , rezultă încă  $\lim_{T \rightarrow 0K} (S_2 - S_1) = 0$ .

Adică, pentru  $T \rightarrow 0K$ , procesele izoterme se produc fără variație de entropie deci, “entropia  $S$  spre  $0K$  încetează să mai fie o funcție de stare, tinzând spre o valoare constantă  $S_0$  care nu mai depinde de parametrii de stare”, deci

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (4.69)$$

Această constatare exprimă **teorema lui Nernst** (1906) sau **principiul al treilea al termodinamicii** care se mai poate formula și astfel: “izoterma de zero absolut coincide cu adiabata”.

În plus, **Max Planck** (1911) a postulat că “în cazul unui sistem fizic condensat (solid sau lichid) însăși entropia tinde către zero când  $T \rightarrow 0K$ ” (**principiul Nernst-Planck**)

#### 4.6 CONSECINȚE ALE TEOREMEI LUI NERNST

Teorema lui Nernst completată cu postulatul lui Planck generează câteva consecințe în deplină concordanță cu rezultatele experimentale.

În virtutea relațiilor de definiție pentru capacitățile calorice,

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad ; \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (4.70)$$

se obține prin integrare

$$S = \int_0^T \frac{C_V dT}{T} \quad \text{și respectiv} \quad S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (4.71)$$

Cum din teorema lui Nernst rezultă că  $S \rightarrow 0 \frac{J}{K}$  când  $T \rightarrow 0K$ , deducem că pentru  $T \rightarrow 0K$  atât  $C_V$  cât și  $C_p$  tind la zero.

Să presupunem că  $C_V$  nu ar tinde la zero când  $T \rightarrow 0K$  și să dezvoltăm funcția  $C_V(T)$  în serie în jurul lui  $T = 0K$ .

$$C_V = a + bT + cT^2 + \dots$$

relație pe care o vom înlocui în (4.71).

Se obține:

$$S = \int_0^T \frac{a dT}{T} + \int_0^T \frac{bT dT}{T} + \int_0^T \frac{cT^2 dT}{T} + \dots = a \ln T + bT + c \frac{T^2}{2} + \dots \quad (4.72)$$

care pentru  $T \rightarrow 0K$ , ar tinde spre infinit, rezultat ce ar contrazice teorema lui Nernst.

Rezultă așadar, că pentru  $T \rightarrow 0K$ ,  $C_V$  va trebui să tindă de asemenea spre zero. Analog se arată și pentru  $C_p$ . Figura 4.5 prezintă dependența de temperatură, a capacității calorice la volum constant

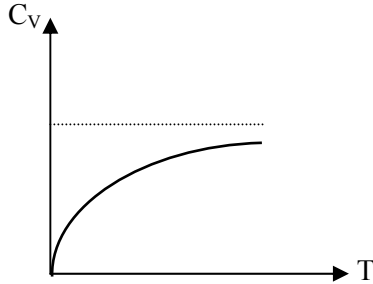


Figura 4.5

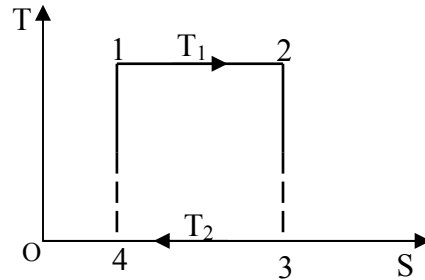


Figura 4.6

$C_V$  pentru gazul ideal și arată că la temperaturi apropiate de zero absolut, gazul ideal încetează să se mai comporte ca un gaz perfect. Ne confruntăm astfel cu așa numita **degenerare a gazului ideal la temperaturi joase**, domeniu în care este violată și relația lui Mayer.

În sfârșit prezentăm în figura 4.6 un ciclu Carnot pentru care sursa caldă este  $T_1$  iar sursa rece  $T_2 = 0K$ . Folosim ecuația Clausius  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$  când  $T \rightarrow 0$  ceea ce revine la a scrie

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0 \quad (4.73)$$

Pe de altă parte  $\Delta S_{12} = Q/T$ ,  $\Delta S_{23} = 0$  (procesul fiind adiabatic),  $\Delta S_{34} = 0$  (în virtutea teoremei lui Nernst) și  $\Delta S_{41} = 0$ , (procesul fiind adiabatic). Rezultă din (4.73) că și  $\Delta S_{12} = 0$  deși  $Q \neq 0$ . Concluzia care se desprinde este că pe izoterma de zero absolut nu se poate desfășura un proces care să închidă ciclul Carnot și cum un astfel de ciclu nu include o astfel de izotermă, concluzia finală este că temperatura de zero absolut nu poate fi atinsă.

#### 4.7: LEGEA “ CREȘTERII ENTROPIEI ” ȘI IPOTEZA “ MORȚII TERMICE A UNIVERSULUI ”.

Raționamentele de până acum au arătat că “într-o transformare deschisă, integrala lui Clausius este egală cu variația entropiei într-o transformare reversibilă și este mai mică decât variația entropiei sistemului într-o transformare ireversibilă”. Aceasta demonstrează că “toate procesele ireversibile ce au loc într-un sistem izolat adiabatic se produc cu o creștere a entropiei sistemului ” ceea ce permite o reformulare a principiului al-II-lea cunoscută sub denumirea de **principiul Carnot-Clausius**: “orice sistem fizic aflat în stare de echilibru termodinamic se caracterizează printr-o funcție univocă de stare numită entropie; în transformarea reală integrala lui Clausius este mai mică decât variația de entropie a sistemului considerat”. Rezultă deci că evoluția unui sistem fizic izolat termic este posibilă numai prin acele transformări, în care entropia lui nu se micșorează, de aceea principiul al-II-lea al termodinamicii poate fi interpretat și ca un **principiu al creșterii entropiei** sub forma enunțată de **J.W. Gibbs și M.**

**Planck:** “într-o transformare oarecare a unui sistem fizic izolat, entropia sa crește întotdeauna; ea rămâne constantă numai în cazul limită al transformărilor reversibile”. Acest enunț spune de fapt că într-un sistem izolat adiabatic ( $dQ=0$ ) orice proces care se produce “de la sine” se desfășoară numai în sensul creșterii entropiei către un maxim ce corespunde unei stări de echilibru termodinamic.

**Clausius** a extins legile termodinamicii la întregul Univers infinit, ajungând la concluzia că “energia lumii rămâne constantă, entropia lumii tinde spre maximum”. Aceasta ar însemna că în momentul atingerii maximului entropiei, Universul ar atinge de fapt starea de echilibru termodinamic. Toate procesele ar înceta și întregul Univers ar intra într-o stare de “moarte termică”: temperatura ar fi aceeași în toate zonele Universului, toți ceilalți factori intensivi s-ar egala anihilând astfel toate cauzele capabile să declanșeze procese. Au existat și alte afirmații în sprijinul acestei ipoteze, ca de pildă: “Universul nu poate exista veșnic: mai devreme sau mai târziu va veni timpul când ultimul său erg de energie va atinge treapta cea mai de sus pe scara utilității descrescătoare și în acel moment viața activă a Universului va trebui să înceteze”(Jeans – 1930) sau: “Întregul Univers va atinge echilibrul termic în viitor, într-un termen care nu este infinit de îndepărtat” (Eddington – 1930).

S-a ajuns la această concluzie eronată a morții termice deoarece neglijându-se natura statistică a principiului al-II-lea – principiul creșterii entropiei a fost extins la întregul Univers, ori acest principiu a fost stabilit în cazul sistemelor macroscopice cu dimensiuni finite. Ieșirea din impas se datorează lui **Boltzmann** care a emis “ipoteza fluctuațiilor” și a fost printre primii care au stabilit natura statistică a entropiei și deci a principiului al-II-lea. După **Boltzmann**, Universul se află în general în stare de echilibru termodinamic dar în el apar inevitabil fluctuații oricât de mari.

O astfel de fluctuație enormă este și în porțiunea de Univers în care ne aflăm. Ar fi posibil ca această fluctuație să dispară în această zonă dar alte fluctuații vor apare în alte zone ale Universului fapt ce ar explica apariția și dispariția lumilor.

Așadar, legea creșterii entropiei are loc în sisteme izolate finite și nu se aplică la întregul Univers sau la o parte infinită a acestuia întrucât trecerea de la sistemele finite la cele infinite estemarcată de un salt calitativ în evoluția în timp a unor asemenea sisteme. Interpretarea statistică a entropiei va face obiectul unui comentariu separat în capitolul de fizică statistică.

## EXTINDERI TEORETICE COMPLEMENTARE (2)

### – TERMODINAMICĂ –

Ecuția fundamentală a termodinamicii sistemelor asupra cărora acționează pe lângă forțe mecanice și forțe de natură nemecanică (forțele electrice, magnetice, etc.) conține și un termen notat  $dL_{nem.}$  ce ia în considerare și aceste interacțiuni:

$$TdS = dU + pdV + dL_{nem.} \quad (E.1)$$

În cele ce urmează vom prezenta câteva aplicații ale noțiunilor de termodinamică în domeniul ce abordează proprietăți electrice sau magnetice ale substanței și în fizica moleculară a transformărilor de fază. Vom discuta echilibrul termodinamic, transformările de fază, termodinamica proceselor ireversibile, termodinamica dielectricilor și a mediilor magnetiza -

bile și termodinamica radiațiilor electromagnetice. În câteva dintre aceste aplicații vom specifica expresia explicită și specifică domeniului a termenului  $dL_{nem.}$  din ecuația (E.1) iar pentru cazul sistemelor cu număr variabil de particule va fi necesar să ne amintim definiția potențialului chimic al particulelor ce aparțin componentei indexate cu  $k$

$$\mu_k = \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, a_i} \quad (E.2)$$

ce apare în relația fundamentală a termodinamicii proceselor ireversibile și care pentru procesele cuasistatice caracterizate de relațiile

$$dQ = TdS \quad \text{și} \quad dL = \sum A_i da_i \quad (E.3)$$

se scrie:

$$TdS \geq dU + \sum_i A_i da_i - \sum_k \mu_k dN_k \quad (E.4)$$

## E1. ECHILIBRUL TERMODINAMIC, FAZA ȘI TRANSFORMĂRILE DE FAZĂ

Ecuatia fundamentală a termodinamicii sistemelor asupra cărora acționează *pe lângă forțe mecanice și forțe de natură nemecanică* (forțele electrice, magnetice, etc.) conține și un termen notat  $dL_{nem.}$  ce ia în considerare și aceste interacțiuni:

$$TdS = dU + pdV + dL_{nem.} \quad (E1.1)$$

În cele ce urmează vom prezenta câteva aplicații ale noțiunilor de termodinamică în domenii ce *abordează proprietăți electrice sau magnetice ale substanței și în fizica moleculară a transformărilor de fază.* Vom discuta *echilibrul termodinamic, transformările de fază, termodinamica proceselor ireversibile, termodinamica dielectricilor și a mediilor magnetizabile și termodinamica radiațiilor electromagnetice.* În câteva dintre aceste aplicații vom specifica expresia explicită și specifică domeniului a termenului  $dL_{nem.}$  din ecuația (E1.1)

iar *pentru cazul sistemelor cu număr variabil de particule* va fi necesar să ne amintim definiția *potențialului chimic al particulelor ce aparțin componentei  $k$*

$$\mu_k = \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, a_i} \quad (E1.2)$$

ce apare în relația fundamentală a termodinamicii proceselor ireversibile și care pentru procesele cuasistatice caracterizate de relațiile

$$dQ = TdS \quad \text{și} \quad dL = \sum A_i da_i \quad (E1.3)$$

se scrie:

$$TdS \geq dU + \sum_i A_i da_i - \sum_k \mu_k dN_k \quad (E1.4)$$

*Sistemele termodinamice sunt în general neomogene, putând fi considerate ca fiind alcătuite din subsisteme omogene numite faze.* Amestecul de apă și gheață este un sistem neomogen alcătuit din două faze: apa și gheața. *Acea parte a sistemului al cărui conținut nu depinde de conținutul celorlalte părți ale sistemului se numește component.* Amestecul de gaze, spre exemplu formează

un sistem monofazic ce conține mai multe componente. Dacă  $N$  reprezintă *numărul componentelor unui sistem monofazic*, iar dintre acestea  $n$  componente sunt antrenate în reacții chimice, atunci *numărul componentelor independente ale sistemului monofazic* va fi egal cu  $N - n$ . Starea de echilibru termodinamic a unui sistem este definită de temperatura  $T$  și de parametrii externi  $a_i$ . La echilibru toți parametrii interni sunt funcții de parametrii externi și de temperatură, dependență care dispare în condiții de neechilibru deoarece în acest caz vor fi implicați parametri independenți suplimentari. Pentru a stabili condițiile de echilibru ale sistemelor termodinamice se poate folosi *calculul variațional* așa cum se procedează în fizica statistică la obținerea traiectoriei reale urmate de evoluția unui proces fizic.

### E1.1. SISTEM TERMODINAMIC IZOLAT

Relația fundamentală a termodinamicii pentru un *sistem termodinamic izolat* (pentru care volumul  $V$  și energia internă  $U$  sunt constante)

$$TdS > dU + pdV \quad (\text{E1.5})$$

conduce la  $dS > 0$  care arată că *entropia unui sistem izolat în cazul proceselor nestatice, crește atingând un maxim când procesele perturbatoare încetează*. Așadar, într-un sistem termodinamic izolat *condiția generală de echilibru este ca entropia lui să fie maximă*.

Ne propunem stabilirea condițiilor de echilibru în cazul unui sistem termodinamic izolat alcătuit din două faze ale aceleiași substanțe (un singur component): vom nota cu  $u$ ,  $v$  și  $s$ , energia, volumul și respectiv entropia unui kilomol de substanță, iar cu  $n_1$  și respectiv  $n_2$ , numărul de kilomoli de componenți conținuți în fiecare fază.

Pentru întreg sistemul se pot scrie relațiile:

$$\begin{aligned} N &= n_1 + n_2 = \text{constant} \\ U &= U_1 + U_2 = n_1 u_1 + n_2 u_2 = \text{constant} \\ V &= V_1 + V_2 = n_1 v_1 + n_2 v_2 = \text{constant} \\ S &= S_1 + S_2 = n_1 s_1 + n_2 s_2 = \text{constant} \end{aligned} \quad (\text{E1.6})$$

Variațiile virtuale  $\delta n$ ,  $\delta u$  și  $\delta v$  ale parametrilor interni  $n, u$  și  $v$  vor realiza echilibrul termodinamic ce va corespunde *entropiei maxime* definită de condiția  $\delta S = 0$ . Va trebui așadar, să rezolvăm sistemul de ecuații:

$$\begin{aligned} \delta S &= n_1 \delta s_1 + n_2 \delta s_2 + s_1 \delta n_1 + s_2 \delta n_2 = 0 \\ \delta N &= \delta n_1 + \delta n_2 = 0 \\ \delta U &= n_1 \delta u_1 + n_2 \delta u_2 + u_1 \delta n_1 + u_2 \delta n_2 = 0 \\ \delta V &= n_1 \delta v_1 + n_2 \delta v_2 + v_1 \delta n_1 + v_2 \delta n_2 = 0 \end{aligned} \quad (\text{E1.7})$$

Acest sistem de ecuații și ecuația fundamentală a termodinamicii scrisă pentru fiecare componentă  $\delta s = \frac{\delta u + p \delta v}{T}$  conduc împreună la ecuația echivalentă:

$$n_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \cdot \delta u_1 + n_1 \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \cdot \delta v_1 + \left[ \left( s_1 - \frac{u_1 + p_1 v_1}{T_1} \right) - \left( s_2 - \frac{u_2 + p_2 v_2}{T_2} \right) \right] \cdot \delta n_1 = 0 \quad (\text{E1.8})$$

și cum  $\delta u_1, \delta v_1$  și  $\delta n_1$  sunt variabile independente rezultă:

$$\text{a) } T_1 = T_2 = T \text{ relație ce exprimă } \mathbf{echilibrul termic} \text{ între faze,}$$



$$b) \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0 \text{ echivalentă cu } \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} = 0 \text{ sau cu } p_1 = p_2 = p.$$

Această relație exprimă **echilibrul mecanic al fazelor**, și

$$c) s_1 - \frac{u_1 + p_1 v_1}{T_1} = s_2 - \frac{u_2 + p_2 v_2}{T_2} \text{ echivalentă cu } u_1 - T_1 s_1 + p_1 v_1 = u_2 - T_2 s_2 + p_2 v_2,$$

care exprimă **egalitatea entalpiilor libere specifice echivalentă cu egalitatea potențialelor chimice**  $\mu_1$  și  $\mu_2$  ale celor două faze, adică **condiția echilibrului chimic**.

Dacă sistemul cu un singur component conține trei faze, să spunem solid, lichid și gaz, echilibrul termodinamic va presupune scrierea egalităților:

$$\begin{aligned} T_1 = T_2 = T_3 = T \\ p_1 = p_2 = p_3 = p \\ \mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) = \mu_3(p, T) \end{aligned} \quad (E1.9)$$

ce vor fi îndeplinite concomitent într-un singur punct în planul  $(p, T)$  numit **punct triplu** și care *geometric este punctul în care se intersectează curbele ce separă fazele 1-2, 2-3 și 3-1.*

Prezentăm în figura E.1 **diagramele de fază** ale unui sistem unicomponentă ce manifestă trei faze de echilibru termodinamic.

Punctul  $C_{tr}$  reprezintă **punctul triplu** iar regiunile 1, 2 și 3 reprezintă domeniile ce caracterizează **fazele individuale ale sistemului**.

*În aceste regiuni parametrii  $p$  și  $T$  pot fi modificați independent sistemul rămânând omogen*  
Curbele ce separă aceste regiuni descriu **sisteme neomogene în care coexistă în echilibru două dintre cele trei faze**. Pe aceste curbe *modificarea valorii unuia dintre parametri presupune modificarea celuilalt parametru*, iar **punctul triplu este unic pentru orice componentă**.

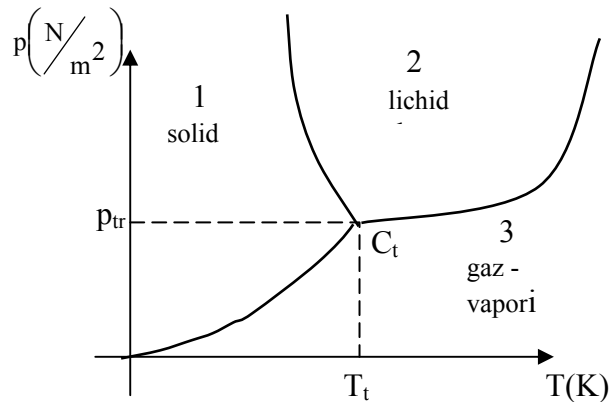


Figura E.1

## E1.2 SISTEME ÎN TERMOSTAT LA VOLUM CONSTANT

funcția caracteristică implicată în acest caz este **energia liberă**  $f(v, t)$ . avem

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

pentru procesele **izoterme și izocore** și în conformitate cu relația fundamentală a termodinamicii pentru procese nestatice, se obține:

$$dF < 0 \quad (E1.10)$$

adică **într-un proces nestatic și izoterm energia liberă scade și are un minim la echilibru**.

### E1.3 SISTEME ÎN TERMOSTAT LA PRESIUNE CONSTANTĂ

Funcția caracteristică ce caracterizează *un proces izoterm-izobar* este *entalpia liberă*  $G(T, p)$  prin  $G = F + pV = U - TS + pV$  care prin diferențiere devine

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (\text{E1.11})$$

și ținând seama de relația fundamentală a termodinamicii pentru procese nestatice, conduce la relația  $-TdS < -SdT - pdV$  rezultând

$$dG < -SdT - Vdp \quad (\text{E1.12})$$

În condiții *izoterm-izobare* în virtutea acestei relații se obține:

$$dG < 0 \quad (\text{E1.13})$$

adică *potențialul Gibbs scade într-un asemenea proces și este minim în starea de echilibru.*

Raționând asemănător se obține că *într-un sistem termodinamic cu entropie și presiune constantă, echilibrul termodinamic se realizează când entalpia  $H$  a sistemului este minimă, iar sistemele termodinamice caracterizate de entropie și volum constante, ating echilibrul termodinamic când energia internă a sistemului este minimă.*

### E1.4 SISTEM TERMODINAMIC CU NUMĂR VARIABIL DE PARTICULE AFLAT ÎN TERMOSTAT

Spre deosebire de sistemele închise în care *numărul de kilomoli  $n$*  era constant pe durata evoluției proceselor, *sistemele deschise presupun luarea în calcul a dependenței funcției de stare și de parametrul  $n$ .* Astfel, energia internă a unui sistem cu un singur component va de - pinde de entropia  $S$ , de parametrii de poziție  $a_i$  și de numărul  $n$  de moli.

$$U = U(S, a_i, n) \quad (\text{E1.14})$$

așa încât

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a_i, n} dS + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{S, n} da_i + \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, a_i} dn \quad (\text{E1.15})$$

*Primul termen din membrul drept al acestei relații reprezintă căldura elementară  $TdS$ , termenul al doilea lucrul mecanic elementar  $dL$ , iar ultimul termen exprimă interacțiunea datorată schimbului de substanță și definește **potențialul chimic pe kilomol***

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, a_i} \quad (\text{E1.16})$$

În acest caz *ecuația fundamentală a termodinamicii* se extinde căpătând forma:

$$dU = TdS + \sum A_i da_i + \mu dn \quad (\text{E1.17})$$

Pentru un sistem cu mai mulți componenți caracterizați de *potențialele chimice  $\mu_k$*  și conținând cantități diferite de substanță exprimate prin numerele de moli  $n_k$ , expresiile diferențiale generalizate ale principalelor potențiale termodinamice se scriu:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - \sum_i A_i da_i + \sum_k \mu_k dn_k \\ dH &= TdS + \sum_i a_i dA_i + \sum_k \mu_k dn_k \end{aligned} \quad (\text{E1.18a})$$

$$dF = -SdT - \sum_i A_i da_i + \sum_k \mu_k dn_k$$

$$dG = -SdT - \sum_i a_i dA_i + \sum_k \mu_k dn_k$$
(E1.18b)

Din aceste relații, rezultă pentru potențialul chimic expresiile:

$$\mu_k = \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, (a_i), (n_{\ell \neq k})} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{S, (A_i), (n_{\ell \neq k})} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T, (a_i), (n_{\ell \neq k})} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, (a_i), (n_{\ell \neq k})}$$
(E1.19)

Pentru sistemul termodinamic simplu cu  $A = p$  și  $a = V$ , în configurație omogenă (unicomponentă),

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$
(E1.20)

din care se obține, pentru potențialul chimic  $\mu$  expresia:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T} = g(p, T) = \frac{G}{n}$$
(E1.21)

Rezultă prin urmare, că *potențialul chimic este de fapt entalpia liberă* - notată cu  $g(p, T)$  - ce corespunde *unității de cantitate de substanță*.

Variația numărului de particule ale unui sistem termodinamic, atrage după sine variația energiei interne a sistemului, astfel că expresia matematică a primului principiu al termodinamicii, --după Gibbs- , ia forma

$$dQ = dU + dL - \sum_k \mu_k dn_k$$
(E1.22)

din care rezultă:

$$dU = dQ - dL + \sum_k \mu_k dn_k$$
(E1.23)

În cazul *proceselor cuasistatice ale sistemelor termodinamice simple*, această ecuație capătă forma particulară

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k$$
(E1.24)

care introdusă în ecuația fundamentală *pentru procese nestatice* permite scrierea relației:

$$TdS \geq dU + pdV - \sum_k \mu_k dn_k$$
(E1.25)

Adunăm în ambii membri expresia diferențială  $d(U - TS + pV - \sum_k \mu_k dn_k)$  și notăm cu  $B$  expresia din paranteză. Se obține:

$$dB \leq Vdp - SdT - \sum_k \mu_k dn_k$$
(E1.26)

Cum în cazul *termostatului la presiune constantă și potențiale chimice constante* membrul drept se anulează, această relație devine:

$$dB \leq 0$$
(E1.27)

Interpretăm astfel pe  $B$  ca un *potențial termodinamic care scade și este minim la echilibru*.

Potențialele termodinamice pot avea mai multe extreme care definesc **stările stabile la echilibru termodinamic**. Celelalte stări se numesc **metastabile**. *Fluctuațiile din sistem transformă instantaneu stările stabile în stări metastabile*.

Trecerea unei componente de la o fază la altă fază în echilibru termodinamic cu prima se numește **tranziție** sau **transformare de fază**. Astfel de tranziții, sunt de exemplu trecerea de la

lichid la vapori (evaporarea), de la lichid la solid (solidificarea), sau de la solid la vapori (sublimarea), ca și trecerile de la fluid la suprafluid, de la feromagnetic sau antiferomagnetic la paramagnetic, etc.

Am constatat (relația (E1.9) ) că *echilibrul fazelor presupune egalitatea temperaturilor, a presiunilor și a potențialelor chimice ale fazelor*. Celelalte mărimi termice și calorice sau derivatele de diferite ordine ale potențialelor termodinamice *manifestă discontinuități la suprafețele de separare ale fazelor pentru temperatura transformării de fază. Transformările de fază pentru care derivatele de ordin 1 ale entalpiei libere  $G$  în raport cu presiunea și temperatura sunt discontinui, se numesc **de speța întâi**, iar acele transformări de fază pentru care*

*derivatele de ordinul al doilea ale entalpiei libere  $\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}, \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$  sau  $\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$  sunt discontinui-*

*derivatele de ordin întâi pentru temperatura la care se produce transformarea de fază fiind continui la suprafața de separație a fazelor - se numesc **de speța a doua**.*

*Ecuția Clapeyron – Clausius  $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$  descrie o transformare de fază de speța*

*întâi întrucât în aceste transformări, derivatele de ordin întâi ale entalpiei libere reprezentând volumul  $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$  și entropia  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$  manifestă **salturi** la schimbarea fazei .*

*Într-adevăr, să considerăm un sistem alcătuit din două faze în echilibru la temperatura  $T$  și presiunea  $p$  astfel încât:*

$$\begin{aligned} g_1(p, T) &= g_2(p, T) \text{ sau echivalent} \\ \mu_1(p, T) &= \mu_2(p, T) \end{aligned}$$

Presupunem că prin modificarea parametrilor cu  $dp$  și  $dT$  se obține o nouă stare de echilibru termodinamic.

$$\mu_1(T + dT, p + dp) = \mu_2(T + dT, p + dp) \quad (\text{E1.28})$$

Dezvoltăm în serie potențialele chimice  $\mu_1, \mu_2$  în jurul punctului  $(p, T)$  și reținem doar primii termeni ai dezvoltării. Se obține:

$$\mu_1(p, T) + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T dp = \mu_2(p, T) + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T dp \quad (\text{E1.29})$$

Cum pe curba de echilibru  $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$  iar *derivatele reprezintă volumele specifice*

*(ale unității de cantitate de substanță)  $v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$  și entalpiile specifice  $s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$  corespun –*

*zătoare celor două faze , se obține:*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (\text{E1.30})$$

Se observă că produsul  $T(s_2 - s_1) = \lambda$  reprezintă căldura necesară sistemului pentru trecerea unității de masă dintr-o fază în alta numită **căldură latentă de tranziție** și reprezintă diferența de entalpie specifică între fazele aflate în echilibru în condiții izobare astfel că, ecuația (E1.30)

capătă acum forma ecuației Clapeyron – Clausius  $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$ .

Din această ecuație rezultă relația

$$\lambda(T) = T(v_2 - v_1) \frac{dp}{dT} \quad (\text{E1.31})$$

care exprimă *dependența de temperatură a căldurii latente pe curba de echilibru*.

Ca exemple tipice de transformări de fază de speța întâi sunt *tranzițiile lichid-vapori, solid-vapori sau solid-lichid*. Corespunzător, căldurile latente respective se vor numi *de vaporizare, de sublimare sau de topire*.

În 1933 studiind tranziția heliului de la faza **He I** (*fluid*) la faza **He II** (*suprafluid*), fizicianul austriac **Paul Ehrenfest** (1880 - 1933) a introdus noțiunea de **transformare de fază de speța a doua** ca fiind *acea transformare pentru care derivatele de ordin I ale potențialului chimic sunt continui (entropia și volumul  $v$  sunt constante și nu se face schimb de căldură) însă derivatele sale de ordin doi sunt discontinui sau manifestă salturi cu valori finite, ce induc variații în salturi pentru următoarele mărimi:*

- *căldura specifică*

$$c_p = -T \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p \quad (\text{E1.32})$$

- *compresibilitatea*

$$\beta = -\frac{1}{v_0} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T = -\frac{1}{v_0} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (\text{E1.33})$$

- *coeficientul de dilatare termică*

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} \right) = \frac{1}{v_0} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (\text{E1.34})$$

*Continuitatea entropiei și a volumului presupune o nedeterminare în ecuația (5.30). Pentru a elimina nedeterminarea vom folosi un artificiu de calcul scriind că*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial s_2}{\partial T} - \frac{\partial s_1}{\partial T}}{\frac{\partial v_2}{\partial T} - \frac{\partial v_1}{\partial T}} = \frac{\frac{\partial s_2}{\partial p} - \frac{\partial s_1}{\partial p}}{\frac{\partial v_2}{\partial p} - \frac{\partial v_1}{\partial p}} \quad (\text{E1.35})$$

Folosim relația Maxwell

$$\left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (\text{E1.36})$$

și ținem seama că  $c_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$  iar  $T(s_2 - s_1) = Q$ . Înlocuind în (E1.35) se obține:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{T \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p} = - \frac{\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T} \quad (\text{E1.37})$$

Rezultă **ecuațiile Ehrenfest**:

$$\Delta c_p = T \cdot \frac{dp}{dT} \cdot \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (\text{E1.38})$$

și

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{dp}{dT} \cdot \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_T \quad (\text{E1.39})$$

care în baza relațiilor (E1.32)– (E1.34) și în virtutea discontinuităților mărimilor definite de aceste relații, vor evidenția salturi pentru derivatele de ordin II ale entalpiilor specifice și în consecință salturi pentru derivatele de ordin II ale potențialelor chimice ale fazelor.

Dintre transformările de fază de speța a doua enumerate anterior, o importanță aparte o prezintă transformarea heliului din starea **He I (fluidă)** în starea **He II, (suprafluidă)**.

În anul 1918, **P. L. Kapitza** a primit premiul Nobel pentru lucrarea “Cercetări fundamentale în domeniul temperaturilor joase”, ca o recunoaștere a descoperirii în 1938 a proprietăților heliului lichid în stare suprafluidă.

Așa cum am arătat la începutul expunerii, fiecare substanță este caracterizată de un punct triplu. Excepție face heliul, care prin lichefiere rămâne în stare lichidă până foarte aproape de 0K, iar curbele solid – lichid și lichid – gaz nu se întretaie ceea ce dovedește lipsa punctului triplu. La temperatura de 2,2K se produce o transformare de fază de speța a doua, în care heliul rămâne lichid dobândind însă proprietăți diferite de acelea ale lichidelor. Aceasta este starea de **suprafluiditate** pe care o vom explica într-o secțiune următoare.

## E.2 ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ A PROCESELOR IREVERSIBILE

Procesele ireversibile presupun variații spațiale și temporale ale mărimilor de stare considerate ca funcții continue de coordonatele spațiale și de timp. Ireversibilitatea procesului este cauzată de existența în interiorul sistemului termodinamic a unor gradienti ai parametrilor intensivi ce duc la apariția **fluxurilor** și a fenomenelor de **relaxare**. De aceea sistemul termodinamic va fi descris în aceste situații nu de stări globale ca în cazul sistemelor reversibile ci de **stări locale** (punctuale). Parametrii intensivi se definesc în raport cu o **stare de echilibru local** care se referă la un subsistem al sistemului global astfel că **întregul sistem este privit ca un ansamblu format din mai multe subsisteme aflate în stare de echilibru, subsisteme ce pot fi asimilate ca faze ale sistemului global**. La baza enunțării postulatelor proceselor ireversibile stă principiul al doilea al termodinamicii, sub forma generală, enunțat de Gibbs: “Pentru orice fază (subsistem) a unui sistem termodinamic – pe care o indexăm cu indicele  $k$  – există o funcție de stare  $S^{(k)}$ , numită **entropie**”.

$$S^{(k)} = S^{(k)}(U^{(k)}; a_i^{(k)}; m_i^{(k)}) \quad (\text{E2.1})$$

cu următoarele proprietăți:

❖ diferențiala entropiei are expresia

$$dS^{(k)} = \frac{1}{T^{(k)}} \left( dU^{(k)} + \sum_{i=1}^n A_i^{(k)} da_i^{(k)} - \sum_{j=1}^N \mu_j^{(k)} dm_j^{(k)} \right) \quad (\text{E2.2})$$

❖ entropia diferențială  $dS$  a întregului sistem este o mărime aditivă și egală cu suma entropiilor diferențiale  $dS^{(k)}$  ale subsistemelor:

$$dS = \sum_k dS^{(k)} \quad (\text{E2.3})$$

❖ când sistemul este izolat adiabatic,  $dS \geq 0$  mărimea  $T^{(k)}$  este o funcție universală de

temperatura empirică a fazei și se numește **temperatură absolută**.

❖ **potențialele chimice ale fazelor** se definesc prin:

$$\mu_j^{(k)} = -T^{(k)} \left( \frac{\partial S^{(k)}}{\partial m_j^{(k)}} \right)_{U^{(k)}, d_i^{(k)}, m_{l \neq j}^{(k)}} \quad (\text{E2.4})$$

De notat, că în expresiile de mai sus, intervine *masa substanței conținute în faza k*, notată cu  $m_j^{(k)}$  și **potențialul chimic global** al fazei  $\mu_j^{(k)}$  și nu *cel al unității de cantitate de substanță din faza în discuție*. În aceste condiții se pot enunța următoarele **postulate fundamentale ale termodinamicii proceselor ireversibile**:

- “la scară microscopică, orice element de masă al substanței poate fi conceput ca o fază deschisă, compatibilă cu descrierea exprimată prin ecuația Gibbs (E2.2)”.

Acest enunț constituie **primul postulat al termodinamicii proceselor ireversibile**.

- **postulatul al doilea al termodinamicii proceselor ireversibile** se enunță astfel: “în procesele ireversibile, fluxurile termodinamice sunt funcții liniare de forțele termodinamice”.

Parametrii extensivi ai unui sistem termodinamic sunt mărimi aditive, de aceea este necesară introducerea unor mărimi specifice oportune unei caracterizări a stării locale. Introducerea acestor mărimi specifice presupune considerarea maselor elementare  $\Delta m$ , sau -ca o extindere prin continuitate-, considerarea elementelor diferențiale de masă,  $dm$  ca faze deschise aflate în echilibru intern (local) în absența fenomenelor de transport și de relaxare. Starea masei elementare  $\Delta m$ , este definită complet prin cunoașterea locală a stărilor *termodinamică* (cunoașterea mărimilor termodinamice de stare) și *meanică* (mișcarea mecanică a sistemului). Dacă notăm cu  $X$  un parametru extensiv al unui sistem termodinamic de volum  $V$  se poate introduce **densitatea volumică** a lui  $X$  notată cu  $x_0$  și care este funcție de poziția  $\vec{r}$  a elementului de masă din  $V$  și de timp

$$x_0(\vec{r}, t) = \frac{dX}{dV} \quad (\text{E2.5})$$

**Mărimea specifică**  $x$ , relativă la parametrul extensiv  $X$  se definește prin relația:

$$x = \frac{dX}{dm} \quad (\text{E2.6})$$

și ținând seama că  $dm = \rho dV$ ,  $\rho$  fiind **densitatea locală de masă**, se poate scrie:

$$X = \int_V x_0 dV = \int_V \rho x dV \quad (\text{E2.7})$$

*Variația parametrului extensiv  $X$  este determinată de creerea sau anihilarea acestuia*, cu alte cuvinte de existența în volumul  $V$  a **surselor** și a **fluxurilor** mărimii  $X$  prin suprafața  $\Sigma$  ce delimitează volumul  $V$ . În acest sens, se poate scrie o **ecuație de bilanț**:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho x dV = - \oint_{\Sigma} \vec{J}_x d\vec{\Sigma} + \int_V \gamma_x dV \quad (\text{E2.8})$$

S-a notat cu  $\vec{J}_x$  vectorul *densitate de flux* al mărimii  $X$  prin suprafața  $\Sigma$  și cu  $\gamma_x$  **densitatea volumică a surselor mărimii  $X$** . Ecuația (E2.2) admite și o *formă locală*

$$\frac{\partial(\rho x)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_x - \gamma_x = 0 \quad (\text{E2.9})$$

numită **ecuație de bilanț pentru medii nedeformabile**.

Cum volumul  $V$  – și implicit suprafața  $\Sigma$  – se pot deforma în timp ca urmare a existenței unui câmp de viteze diferite, se introduce **viteza medie a centrului de masă** pentru cele  $N$  particule ale sistemului

$$\vec{V} = \frac{\sum_{i=1}^N \rho_i \cdot \vec{v}_i}{\rho} \quad (\text{E2.10})$$

care intervine în definierea vectorului **fluxului de convecție**  $\vec{J}_{x_c} = \rho x \vec{v}$  ce corectează ecuația (E2.9) în cazul *mediilor mobile și deformabile*, la forma:

$$\int_V \rho \frac{dx}{dt} dV^{(m)} = -\oint_{\Sigma} (\vec{J}_x - \rho x \vec{v}) \cdot d\vec{\Sigma}^{(m)} + \int_V V_x dV^{(m)} \quad (\text{E2.11})$$

indicele  $m$  fiind folosit pentru a semnala că *ecuația descrie bilanțul în medii mobile și deformabile*. Presupunând că  $\rho dV^{(m)}$  nu depinde de timp și aplicând ultimei ecuații relația Gauss-Ostrogradski, se obține **ecuația de bilanț a mărimii  $x$  pentru medii deformabile**:

$$\rho \frac{dx}{dt} = -\nabla \cdot (\vec{J}_x - \rho x \vec{v}) + \gamma_x \quad (\text{E2.12})$$

Din această ecuație și din *ecuația de bilanț pentru medii nedeformabile* (E2.9) se obține **forma ecuației de bilanț**:

$$\rho \frac{dx}{dt} = \frac{\partial(\rho x)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho x \vec{v}) \quad (\text{E2.13})$$

care se referă la orice proprietate exprimată local. Deducem în continuare **ecuațiile de bilanț pentru masă și pentru entropie**.

### E.2.1: BILANȚUL MASEI

Într-un sistem termodinamic închis nu se poate produce masă, deci  $\gamma_x = \gamma_m = 0$ .

De asemenea transportul de masă se realizează numai prin convecție și

$$\vec{J}_m = \rho \vec{v} \quad (\text{E2.14})$$

În aceste condiții  $x = \frac{dm}{dm} = 1$  și ecuația (E2.9) devine:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (\text{E2.15})$$

Ținând seama că  $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla$  și  $\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = \vec{v} \cdot \nabla \rho + \rho \nabla \cdot \vec{v}$  ecuația (E2.15) se reduce la

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (\text{E2.16})$$

### E.2.2: BILANȚUL ENTROPIEI

Variația  $dS$  a entropiei într-un proces ireversibil se exprimă prin  $dS = \mathcal{d}_e S + \mathcal{d}_i S$  și conține în membrul drept al ecuației variația  $\mathcal{d}_i S$  datorată ireversibilității procesului și variația  $\mathcal{d}_e S$



datorată căldurii necompensate,  $dQ_n$ .

Notând cu  $s$  **entropia unității de masă** (*entropia specifică*) rezultă pentru entropia  $S$ , expresia

$$S = \int_V \rho s dV \quad (\text{E2.17})$$

De asemenea ,

$$\frac{d_e S}{dt} = -\oint_S \vec{J}_{s_t} \cdot d\vec{S} \quad (\text{E2.18})$$

și

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \gamma_s dV \quad (\text{E2.19})$$

în care **densitatea fluxului total de entropie**  $J_{s_t}$  și **sursa de entropie exprimată prin densitatea**  $\gamma_s$  se definesc prin expresiile:

$$\vec{J}_{s_t} = \frac{d_e^2 S}{dt dS_n} \quad (\text{E2.20})$$

respectiv

$$\gamma_s = \frac{d_i^2 S}{dt dV} \quad (\text{E2.21})$$

În virtutea teoremei lui Gauss,

$$\oint_{\Sigma} \vec{J}_{s_t} \cdot d\vec{\Sigma} = \int_V \nabla \vec{J}_{s_t} dV \quad (\text{E2.22})$$

se obține:

$$\int_V \left( \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \vec{J}_{s_t} - \gamma_s \right) \cdot dV = 0 \quad (\text{E2.23})$$

Cum volumul  $V$  este arbitrar, se poate scrie ecuația:

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\nabla \vec{J}_{s_t} + \gamma_s \quad (\text{E2.24})$$

echivalentă pentru o densitate  $\rho$  constantă în timp și o entropie specifică  $s$  independentă de poziție, cu ecuația:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \vec{J}_{s_t} + \gamma_s \quad (\text{E2.25})$$

Se pot scrie ecuații de bilanț pentru energie, pentru impuls, pentru sarcină electrică etc., atât pentru sistemele izolate cât și pentru sistemele în interacțiune cu câmpuri exterioare, *însă aceste teme sunt de adâncime și nu fac obiectul cursului nostru.*

*Ecuatiile de bilanț servesc la determinarea surselor de entropie.* O metodă simplificată pleacă de la expresia ((E1.19) scrisă pentru mărimi specifice:

$$ds = \frac{I}{T} \left( du + pdv - \sum_{j=1}^N \mu_j d(\alpha_\rho)_j \right) \quad (\text{E2.26})$$

în care

$$(\alpha_\rho)_j = \frac{\rho_j}{\rho} \quad (\text{E2.27})$$

reprezintă **fracțiile masice** ale componentilor iar  $\rho_j$  **densitatea componentilor**  $j$ .

Pentru simplificarea calculelor, se consideră  $\rho_j = 0$ ,  $p=A$  și  $v=x$ , astfel că (E2.26) devine:

$$dp = \frac{1}{T} du + \frac{A dx}{T} \quad (\text{E2.28})$$

Această relație – prin considerarea proporționalității dintre mărimile specifice și densitățile de flux corespunzătoare acestora – se păstrează și pentru acestea din urmă, astfel că se poate scrie:

$$\vec{J}_{s_t} = \frac{1}{T} \vec{J}_u + \frac{A}{T} \vec{J}_x \quad (\text{E2.29})$$

În continuare, se scriu ecuațiile de bilanț pentru entropie:

$$\rho \frac{ds}{dt} + \nabla \vec{J}_{s_t} - \gamma_s = 0 \quad (\text{E2.30})$$

și cele pentru  $u$  și  $x$ :

$$\rho \frac{du}{dt} + \nabla \vec{J}_u = 0, \quad \gamma_u = 0 \quad (\text{E2.31})$$

respectiv

$$\rho \frac{dx}{dt} + \nabla \vec{J}_x = 0, \quad \gamma_x = 0 \quad (\text{E2.32})$$

Cum

$$\nabla(\vec{a}\vec{v}) = a\nabla\vec{v} + \vec{v}\nabla a \quad (\text{E2.33})$$

se obține:

$$\begin{aligned} \gamma_s &= \rho \frac{ds}{dt} + \nabla \vec{J}_{s_t} = \frac{\rho}{T} \frac{du}{dt} + \frac{A\rho}{T} \frac{dx}{dt} + \nabla \left( \frac{1}{T} \vec{J}_u \right) + \nabla \left( \frac{A}{T} \vec{J}_x \right) = \\ &= \vec{J}_u \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \vec{J}_{s_t} \nabla \frac{A}{T} = (\vec{J}_u + \vec{J}_x A) \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\vec{J}_x}{T} \nabla A \end{aligned} \quad (\text{E2.34})$$

Însă din (E2.29)  $\vec{J}_u = T\vec{J}_{s_t} - A\vec{J}_x$  unde

$$T\vec{J}_{s_t} = T \cdot \frac{dS}{dS_n \cdot dt} = \frac{dQ}{dS_n \cdot dt} = \vec{J}_Q \quad (\text{E2.35})$$

reprezintă **vectorul densitate a fluxului de căldură**. Rezultă,

$$\gamma_s = \vec{J}_Q \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\vec{J}_x}{T} \nabla A \quad (\text{E2.36})$$

S-a obținut astfel o relație ce permite calculul surselor de entropie în cazul simplificat în care se consideră potențialul chimic nul. Relația (E2.36) poate fi privită ca o relație de legătură între gradientii parametrilor intensivi caracteristici și vitezele de variație  $\vec{J}$  ale parametrilor extensivi ai sistemului, observând că:

$$\left| \vec{J}_u \right| = \frac{dU}{dt}, \quad \left| \vec{J}_x \right| = \frac{dX}{dt}, \quad \left| \vec{J}_{s_t} \right| = \frac{dS}{dt}, \quad \text{etc.} \quad (\text{E2.37})$$

Întrucât **gradientii parametrilor intensivi definesc ireversibilitatea procesului** fiind forțele ce antrenează sistemul într-o evoluție spre echilibrul global, acești gradienti se numesc **forțe**

**termodinamice**. Astfel, se notează  $\vec{X}_n = \nabla \left( \frac{1}{T} \right)$  sau  $\vec{X}_v = \nabla \left( \frac{A}{T} \right) = \nabla \left( \frac{p}{T} \right)$ , etc.

Din aceste expresii se observă că **fluxurile termodinamice**  $\left| \vec{J}_k \right| = \frac{da_k}{dt}$  sunt **conjugate forțelor termodinamice**  $\vec{X}_k = \nabla \left( \frac{A_k}{T} \right)$  iar **sursele de entropie**  $\gamma_s$  se pot exprima sub o formă compactă:

$$\gamma_s = \sum_{\ell} \vec{X}_{\ell} \vec{J}_{\ell} \quad (\text{E2.38})$$

În timpul evoluției spre echilibru a sistemelor termodinamice în procesele ireversibile se produce anularea forțelor termodinamice și a **fluxurilor conjugate** acestora. Concomitent cu procesul de anihilare a forțelor, apar în sistem fluxuri secundare numite **cuplate** care zădărnicesc, întârzie atingerea echilibrului prin generarea unor **forțe secundare** ce se opun mișcării forțelor termodinamice ce dirijează evoluția spre echilibru. Fluxurile conjugate care conduc evoluția spre echilibru determină creșterea entropiei sistemului în timp ce fluxurile cuplate, determină diminuarea acesteia. Competiția între aceste fluxuri este extrem de complicată și se traduce printr-o dependență complexă a fiecărui flux termodinamic de toate forțele termodinamice.

$$\vec{J}_i = \sum L_{ij} \vec{X}_j \quad (\text{E2.39})$$

Coeficienții  $L_{ij}$  din aceste ecuații pot fi funcții de parametrii de stare fiind însă independenți de forțele și fluxurile termodinamice. Acești coeficienți se numesc **coeficienți fenomenologici** iar ecuațiile (E2.39), **ecuații fenomenologice** ale proceselor ireversibile.

**Onsager** în 1931 a analizat proprietățile de simetrie ale acestor coeficienți fenomenologici stabilind că:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (\text{E2.40})$$

Această simetrie a coeficienților exprimă un prim postulat al termodinamicii proceselor ireversibile și a fost numit **principiul de simetrie al lui Onsager**. Studiul surselor de entropie, al forțelor și fluxurilor termodinamice ca și construirea ecuațiilor fenomenologice în baza principiilor de simetrie enunțate de **Curie** și **Onsager**, explică unele fenomene ireversibile ca de exemplu **conductivitatea calorică, fenomenele electrice, efectul Seebeck, efectul Peltier, efectul Thomson**, etc.

### E.3: RĂCIREA UNUI GAZ PRIN DESTINDERE ADIABATICĂ IREVERSIBILĂ EFECTUL JOULE – THOMSON

*Efectul Joule – Thomson* evidențiază diferențe între comportarea diferită a gazului ideal față de gazul real pentru care energia internă depinde de volum și la temperatură constantă.

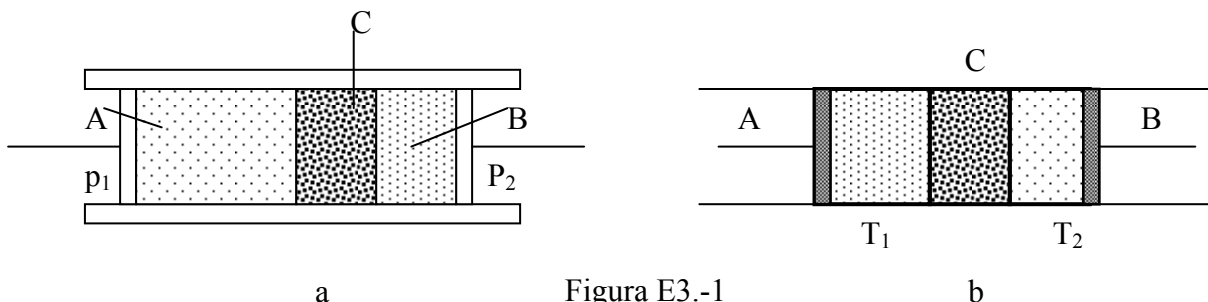


Figura E3.-1

Ilustrarea efectului se poate obține cu următorul experiment:

Să considerăm așa cum se poate urmări în figurile E3.-1– un tub izolat adiabatic în interiorul căruia se află două pistoane A și B și un dop poros notat cu C care separă spațiul dintre pistoane în două compartimente ce conțin același gaz la presiunile  $p_1$  și  $p_2$ ,  $p_2 < p_1$ . Printr-o deplasare foarte lentă a pistoanelor în același sens, prin porii dopului C se poate transfera gazul din compartimentul 1 în compartimentul 2 cu menținerea constantă a presiunilor  $p_1$  și  $p_2$ .

Gazul transferat în compartimentul 2 va ocupa acum volumul  $V_2 > V_1$  figura E3.-1 b). (Dacă gazul folosit este un gaz real se observă că temperaturile gazului în cele două compartimente, diferă. S-a obținut astfel **efectul Joule-Thomson**. Prin deplasarea pistoanelor s-a efectuat lucrul mecanic

$$L = -\int_{V_1}^0 p_1 dV - \int_0^{V_2} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (\text{E3.1})$$

Sistemul fiind izolat adiabatic acest lucru va fi egal cu variația energiei interne:  $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$  și ținând seama că  $U + pV$  este entalpia  $H$  a sistemului rezultă

$$H_1 = H_2 \quad (\text{E3.2})$$

Constatăm deci, că s-a produs un proces izoentalpic care în cazul gazului ideal ar fi și izoterm.

În cazul gazului real, deși procesul este izoentalpic, temperatura se modifică prin efect Joule – Thomson. Întrucât  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p = 0$  rezultă

$$T\Delta S + V\Delta p = 0 \quad (\text{E3.3})$$

și cum procesul Joule – Thomson este nestatic, ireversibil și adiabatic, entalpia sistemului, crește. Într-adevăr, din(E3.3) obținem:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T} \quad (\text{E3.4})$$

și cum  $\frac{V}{T} > 0$  iar în cazul destinderii  $\Delta p < 0$ , rezultă  $\Delta S > 0$ . Considerând entropia ca funcție de

temperatură și presiune se obține pentru variația  $\Delta S$  a entropiei,  $\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \Delta p$ .

Introducând această expresie a variației  $\Delta S$  în (E3.3) și ținând seama de relația Maxwell

$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  și de definiția capacității calorice la presiune constantă  $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$  se

obține pentru variația temperaturii în acest proces:

$$\Delta T = \frac{1}{C_p} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right] \cdot \Delta p \quad (\text{E3.5})$$

procesul fiind izoentalpic, rezultă:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \equiv \alpha_H = \frac{T}{C_p} \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{V}{T} \right] \quad (\text{E3.6})$$

Coeficientul  $\alpha_H$  introdus prin această relație se numește **coeficient Joule – Thomson** și – depinzând de semnul expresiei din paranteza dreaptă – exprimă o răcire, respectiv o încălzire a gazului. Există o temperatură  $T_i$  numită **temperatură de inversiune** pentru care  $\alpha_H = 0$ .

$$T_i = V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \quad (\text{E3.7})$$

Efectuăm derivata  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$  în ecuația termică a gazului ideal și observăm că  $\alpha_H$  se anulează dacă gazul din cilindru este un gaz perfect.

Dacă destinderea gazului nu se produce adiabatic ci într-un dispozitiv ca cel din figura E2-1 însă în contact cu un termostat la temperatura  $T = \text{const.}$  prin intermediul unui înveliș diaterman se introduce **coeficientul Joule – Thomson izoterm** prin relația:

$$\alpha_T = - \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (\text{E3.8})$$

Calculând derivata și înlocuind  $\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V$  cu  $-\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  rezultă,

$$\alpha_T = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \quad (\text{E3.9})$$

#### E.4: CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ

Să considerăm două corpuri A și B având temperaturile  $T_A > T_B$  puse în contact termic, sau – cu alte cuvinte – un sistem compus din două faze separate printr-un perete diaterman astfel că datorită diferenței de temperatură în sistem, se va produce procesul ireversibil de propagare a căldurii. Sistemul termodinamic considerat este un sistem închis deoarece schimbă numai căldură cu exteriorul nu și lucru mecanic. Notăm cu  $dQ_A$ ,  $dQ_B$  căldurile schimbate de faze cu exteriorul și cu  $dQ'_A$ ,  $dQ'_B$  căldurile schimbate între faze. Acestea din urmă sunt corelate, evident prin relația  $-dQ'_A = dQ'_B$ . Variația totală a entropiei va fi:

$$dS = dS' + dS'' = \frac{dQ_A}{T_A} + \frac{dQ_B}{T_B} + \frac{dQ'_A}{T_A} + \frac{dQ'_B}{T_B} \quad (\text{E4.1})$$

în care s-a considerat  $dS' = \frac{dQ_A}{T_A} + \frac{dQ_B}{T_B}$  și  $dS'' = \frac{dQ'_A}{T_A} + \frac{dQ'_B}{T_B}$ .

**Viteza producției de entropie** se scrie în baza relației

$$\frac{dS''}{dt} = \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \cdot J_Q = - \frac{dQ'_A}{dt} \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \quad (\text{E4.2})$$

$J_Q$  fiind **fluxul de căldură**.

$$J_Q = - \frac{dQ'_A}{dt} \quad (\text{E4.3})$$

Identificăm astfel **expresia pentru sursa de entropie**  $\gamma_s$

$$\gamma_s = J_Q \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \quad (\text{E4.4})$$

și *ecuația fenomenologică liniară de propagare a căldurii*.

$$J_Q = L_{11} \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \quad (\text{E4.5})$$

rezultă:

$$\gamma_s = L_{11} \cdot \left( \frac{\Delta T}{T^2} \right)^2 \quad (\text{E4.6})$$

Făcând apel la *legea lui Fourier de propagare a căldurii* scrisă scalar, fluxul de căldură  $\Phi$  este proporțional cu diferența de temperatură  $\Delta T$  :

$$\Phi = \chi \cdot \Delta T \quad (\text{E4.7})$$

Condiția egalității fluxurilor de căldură exprimate prin relațiile (E4.5) și (E4.7) va presupune așadar pentru *coeficientul de transport*  $\chi$  valoarea

$$\chi = \frac{L_{11}}{T^2} \quad (\text{E4.8})$$

## TEME DE CASA (2C) (APLICAȚII LA CURS)

### Tc.2C.1: PROBLEME DE TERMODINAMICĂ

1. Să se arate că în cazul unei **forme Pfaff** de trei variabile

$$dF = X(x, y, z)dX + Y(x, y, z)dY + Z(x, y, z)dZ$$

condiția ca aceasta să fie **diferențială totală exactă** poate fi scrisă într-una dintre formele echivalente:

$$\text{a) } \nabla \times \vec{R} = 0 \text{ unde } \vec{R} = \vec{R}(X, Y, Z) \text{ sau } \text{b) } \oint dF = 0$$

2.a) Să se demonstreze că dacă **forma** de două variabile  $df = X(x, y)dX + Y(X, Y)dY$  este o

diferențială totală exactă, atunci are loc egalitatea:  $\left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y$

b) Presupunând că funcțiile X și Y sunt injective, continue și derivabile, iar  $Y \neq 0$  să se arate că forma  $df$  posedă totdeauna **factor integrant**, adică o formă diferențială de două variabile este totdeauna **obonomă**.

3. Să se identifice între formele diferențiale de mai jos diferențialele totale exacte și să se specifice funcțiile care le generează

$$\begin{array}{ll} df_1 = x dY + y dX & df_4 = x dY - y dX \\ df_2 = x y dX + z y dY & df_5 = x^2 y dY + y^2 X dX \\ df_3 = (x + y) dY + (x - y) dX & df_6 = (x + y) dX + (x - y) dY \end{array}$$

4. Legea tranzitivității echilibrului termic afirmă că două corpuri în echilibru termic cu al treilea sunt în echilibru între ele. Să se arate că această proprietate presupune existența unei funcții de stare numită **temperatură empirică**,  $\theta = f_c(p, V)$  astfel că echilibrul termic a două sisteme implică egalitatea temperaturilor empirice.

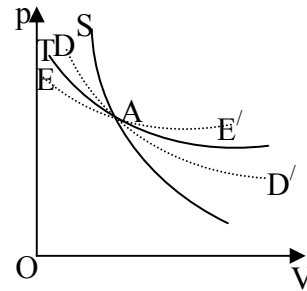
5. Considerând gazul perfect drept corp termometric, se definește o scară de temperatură luându-se pentru temperatura punctului critic al apei  $\theta'_0 = 682,9^\circ C$ . ce temperatură în grade celsius corespunde temperaturii  $\theta' = 485,37^\circ C$  măsurată în noua scară ?

6. Să se arate că unicitatea distribuției energiei unui sistem în echilibru asupra părților sale și creșterea simultană a energiei acestor părți atunci când crește energia totală a sistemului, permit să se aleagă pentru energia internă o funcție monoton crescătoare de temperatură.

7. Să se stabilească ecuația proceselor cuasistatice adiabaticice pentru gazul ideal.

8. Să se stabilească în ce condiții adiabata  $dQ = 0$  coincide cu izoterma ( $dT = 0$ ).

9. Pe diagrama  $(p, V)$  din figură s-au trasat printr-un punct oarecare A izoterma T și adiabata S ale unui gaz ideal. Să se arate că orice proces politrop, reprezentat pe această diagramă de curba  $DAD'$ , decurge la capacitate calorică negativă, iar procesul reprezentat de curba  $EAE'$ , la capacitate calorică pozitivă.



10. Să se compare creșterea temperaturii gazului ideal monoatomic cu aceea a gazului ideal biatomic într-o comprimare adiabatică.

11. Căldura molară la presiunea de 1 atm., în intervalul de temperatură (273-1500) K, variază cu temperatura după legea empirică :  $C_p = a + bT + cT^2$ . Se definește căldura molară medie  $\bar{C}$  prin relația:  $\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT$  în care  $C = C(T)$ . Să se determine căldura molară medie  $\bar{C}_p$  și variația entalpiei dacă temperatura crește de la  $T_1$  la  $T_2$ .

12. Într-un vas izolat termic se realizează un vid înaintat. Vasul este în contact termic cu atmosfera care se află în condiții normale la presiunea  $p_0$  și temperatura  $T_0$ . La un moment dat robinetul de evacuare se deschide și vasul se umple cu aer. Precizați temperatura gazului din interiorul vasului după umplerea acestuia.

13. În cazul unui proces Joule-Thomson, gazul care inițial ocupă un volum  $V_1$  la presiunea  $p_1$  trece printr-un perete poros într-un compartiment de volum  $V_2$  ce conține același gaz la presiunea  $p_2 < p_1$ . Arătați că în acest proces, entalpia se conservă.

14. Să se arate că adiabatele nu se pot intersecta și că o izotermă nu poate intersecta de două ori o adiabată.

15. Să se arate că volumul  $V=V(T,p)$  al unui gaz este funcție caracteristică. Scrieți expresia entropiei în funcție de volum.

16. Să se calculeze căldurile molare în cazul transformărilor unui gaz perfect, ale căror legi în variabilele  $p$  și  $V$  au formele: 1.  $p = aV$  ( $a=\text{const.}$ ); 2.  $p=bV^2$  ( $b=\text{const.}$ ); 3.  $p=cV^3$  ( $c=\text{const.}$ );  
4.  $pV^2=\text{const.}$

17. Să se arate că, în general, căldura elementară  $dQ$  nu este diferențială totală exactă.

18. Presupunând că  $C_V$  nu depinde de temperatură, deduceți expresia adiabatei unui gaz Van der Waals a cărei ecuație termică se exprimă prin relația  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ .

19. Stabiliți ecuațiile de trecere de la diagramele  $(p,V)$ ,  $(p,T)$  și  $(V,T)$  la diagrama  $(T,S)$  pentru transformările particulare ale gazului ideal (izobară, izotermă, izocoră, adiabată).

20. Să se particularizeze ecuația  $S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{pV^\gamma}{p_0V_0^\gamma} \right)$  pentru procese izobare, izocore, izoterme și adiabate, apoi să se figureze curbele ce descriu aceste procese într-o diagramă  $(T,S)$ .

21. Să se scrie ecuația adiabatei unui gaz pentru care ecuația de stare se scrie sub forma  $p = p_0(1 + mT - nV)$  în care  $m$  și  $n$  sunt constante. Se consideră că  $C_V$  este constantă pe întregul interval al temperaturilor.

22. Să se stabilească expresia entropiei unui gaz ideal ca funcție de  $(T,V)$ ,  $(T,p)$  și  $(p,V)$ , apoi să se particularizeze pentru trecerea gazului între stările 1 și 2 în transformările : izobară, izocoră, izotermă și adiabatică.

23. Două recipiente de volume  $V_1$  și  $V_2$ , conțin 1, respectiv 2 moli de gaz ideal din specii diferite, separate printr-un robinet. Gazele fiind la aceeași temperatură  $T$ , să se calculeze variația entropiei ansamblului celor două gaze produsă prin difuzia lor, în urma deschiderii robinetului.

24. Considerăm două gaze ideale identice, având aceeași temperatură  $T$  și același număr de particule  $N$ , iar presiunile  $p_1$  și  $p_2$  diferite. Gazele se află în două vase, care la un moment dat sunt puse în comunicație. Să se calculeze variația de entropie a gazelor.

25. Două gaze ideale, aflate la aceeași presiune  $p$  și la temperaturi diferite  $T_1$  și  $T_2$  conțin același număr de particule  $N$ . Gazele sunt închise în două recipiente de volume  $V_1$  și  $V_2$ . La un moment dat cele două recipiente sunt puse în comunicație. Să se calculeze variația entropiei acestui proces.

26. Entropia unui amestec de două gaze ideale, care umple volumul  $V$ -conform teoremei Gibbs—este egală cu suma entropiilor celor două gaze considerate separat, entropii calculate în ipoteza că fiecare gaz umple întreg volumul  $V$ . pecizați motivul pentru care această teoremă nu este aplicabilă în cazul gazelor identice.



27. Entropia a  $\nu$  moli de gaz ideal care ocupă la temperatura  $T$  volumul  $V$  ( $V$  fiind volumul unui mol) este egală cu  $S_\nu = \nu C_V \ln T + \nu R \ln \nu V + b_\nu$ , unde  $b_\nu$  este o constantă ce depinde de  $\nu$ . Precizați această dependență în baza condiției de aditivitate a entropiei.

28. Principiul lui Boltzmann presupune că între entropia  $S$  și probabilitatea de stare a sistemului  $\Omega$ , există o legătură funcțională. Folosindu-ne de aditivitatea entropiei și de proprietățile probabilităților, să se stabilească relația lui Boltzmann  $S = K \ln \Omega$ .

29. Un mol de gaz ideal se destinde adiabetic în vid de la volumul  $V_1$  la  $V_2$ . Să se calculeze variația de entropie în acest proces și să se arate că procesul de destindere este ireversibil. Calculați variația entropiei la o comprimare izotermă a gazului de la o presiune  $p_1 = 1 \text{ atm}$ . la  $p_2 = 10 \text{ atm}$ .

30. Două corpuri identice cu masa  $m = 10 \text{ Kg}$  și căldura specifică la presiune constantă  $c_p = 400 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  au respectiv temperaturile  $T_a = 600 \text{ K}$  și  $T_b = 300 \text{ K}$ . Evaluați cantitatea de energie maximă ce poate fi transferată de către sistem sub formă de lucru mecanic în absența altor rezervoare și cantitatea de energie "netransferabilă" prin lucru mecanic.

31. Capacitățile calorice ale unui gaz ideal  $C_p$  și  $C_V$ , nu depind de presiune sau de volum.

32. Asupra unui fir de lungime  $l_0$  și secțiune  $s$  acționează o forță  $f$  generând o tracțiune reversibilă izotermă. Să se determine: alungirea  $\Delta l$  a firului, variația  $\Delta S$  a entropiei, variația  $\Delta U$  a energiei interne precum și energia transferată sistemului sub formă de căldură.

33. Să se calculeze variația energiei libere  $F$  și a entalpiei libere  $G$  a unui mol de gaz biatomic având  $C_V = 20,9 \text{ J / K mol}$ , când acesta este încălzit de la  $0^\circ \text{ C}$  la  $100^\circ \text{ C}$ .

- a) într-o transformare izocoră la  $V = 11$  și
- b) într-o transformare izobară la  $p = 1 \text{ atm}$ .

34. Să se calculeze: variația  $\Delta S$  a entropiei,  $\Delta F$  a energiei libere și  $\Delta G$  a entalpiei libere în procesul comprimării unui gaz ideal la temperatura de  $20^\circ \text{ C}$ , de la presiunea de  $1 \text{ atm}$ . la  $100 \text{ atm}$ .

35. Evaluați lucrul mecanic util maxim ce se poate obține prin răcirea unui mol de gaz ideal la  $V = \text{const.}$ , de la temperatura  $T$  la temperatura  $T_0$  a mediului înconjurător.

36. Arătați că în condițiile în care  $p$  și  $T$  sunt constante:

- 1) entalpia liberă nu poate crește, iar în stările de echilibru are valoare minimă;
- 2) variația entalpiei libere reprezintă lucrul mecanic minim furnizat sistemului de alte forțe decât cea de presiune. Deduceți expresia lucrului mecanic util maxim obținut prin expansiunea unui mol de gaz ideal de la presiunea  $p_1$  la  $p_2$ , la temperatura constantă  $T_0$  a mediului ambiant, dacă presiunea mediului ambiant este  $p_0$ .

37. Considerăm că expresia:  $dQ = C_v dT + \lambda_v dV = C_p dT + \lambda_p dp = m_v dV + m_p dp$  reprezintă pentru un sistem descris prin parametrii de stare  $p, V$  și  $T$  căldura elementară primită într-un proces cuasistatic.

1) Stabiliți relațiile:

$$\begin{aligned} m_v &= \lambda_v C_p / (C_p - C_v), m_p = -\lambda_p C_p / (C_p - C_v) \\ m_v / \lambda_v + m_p / \lambda_p &= 1 \\ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v &= -(C_p - C_v) / \lambda_p; \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = (C_p - C_v) \lambda_v \end{aligned}$$

2) Presupunând, în baza teoremei lui Nernst că entropia rămâne finită și continuă când  $T \rightarrow 0$ , să se arate că pentru  $T \rightarrow 0$ , fiecare dintre mărimile  $C_v, C_p, \lambda_p, \lambda_v, m_v, m_p$  tinde la zero.

38. Analizați comportarea funcțiilor caracteristice pentru  $T \rightarrow 0$  K.

39. Cunoscând variația  $\Delta F = 0,58$  KJ a energiei libere să se calculeze variația entropiei într-un proces izoterm pentru gazul ideal la temperatura  $\theta = 16,84^\circ$  C.

40. Calculați variația energiei libere și a entalpiei libere pentru un gaz perfect.

### TC.2C.2: INDICAȚII ȘI SOLUȚII PENTRU REZOLVAREA PROBLEMELOR DE TERMODINAMICĂ

1. Pentru ca  $dF$  să fie diferențială totală exactă este necesar și suficient ca derivatele mixte de ordinul al doilea să nu depindă de ordinea derivării, ceea ce presupune egalitățile

$$\left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_{z,x} = \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_{y,z}; \left( \frac{\partial Y}{\partial z} \right)_{x,y} = \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)_{z,x}; \left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right)_{y,z} = \left( \frac{\partial X}{\partial z} \right)_{x,y}.$$

Notând  $\vec{R} = \vec{R}(x, y, z)$  se obține că  $(\nabla \times \vec{R})_x = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} = 0$  și încă două relații de acest gen care

conduc la  $\nabla \times \vec{R} = 0$ . Aplicând teorema lui Stokes,  $\oint \vec{R} d\vec{\ell} = \iint \nabla \times \vec{R} \cdot d\vec{S} = 0$  sub forma,

$\oint \vec{R} d\vec{\ell} = Xdx + Ydy + Zdz = dF$  adică,  $\oint dF = 0$  relație care conferă funcției  $F$  calitatea de **funcție de stare**.

\*

2a). Dacă forma  $df$  este diferențială totală exactă,  $df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = Xdx + Ydy$

în care  $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_x$  și  $\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y$ , din care rezultă egalitatea cerută.

2b). Scriem **ecuația Pfaff** corespunzătoare formei  $df : Xdx + Ydy = 0 \Rightarrow \frac{dy}{dx} = -\frac{X}{Y}$  Această ecuație, în condițiile problemei are întotdeauna soluție. Fie aceasta,  $F(x, y) = \text{const}$ .

Avem,  $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy = 0$ . Se obține:  $\frac{1}{X}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{Y}\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = g(x, y)$  din care rezultă:  $dF = gXd + gYdy = gdf$  adică  $g$  este un **factor integrant** al formei  $df$  care în acest mod se dovedește a fi olonomă.

\*

3. Se calculează pentru fiecare derivatele mixte de ordinul al doilea și se compară. De exemplu  $\frac{\partial^2 f_3}{\partial x \partial y} = x - y \Rightarrow \frac{\partial^2 f_3}{\partial y \partial x} = -1$  și  $\frac{\partial^2 f_3}{\partial x \partial y} = x + y \Rightarrow \frac{\partial^2 f_3}{\partial x \partial y} = 1$ . Rezultă că  $df_3$  nu este diferențială totală e-

xactă. Analog, se obține:  $\frac{\partial^2 f_5}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f_5}{\partial y \partial x} = 2xy$  și se constată că  $df_5$  este o diferențială totală e-

xactă a funcției  $f_5(x, y) \equiv \frac{x^2 y^2}{2}$  ca și  $df_1$  și  $df_6$  ce provin din funcțiile  $f_1(x, y)$  și respectiv

$$f_6(x, y) \equiv \frac{x^2}{2} + xy - \frac{y^2}{2}.$$

\*

4. Fie  $(p_1, V_1)$ ,  $(p_2, V_2)$  și  $(p_3, V_3)$  parametrii de stare a trei sisteme aflate în echilibru termic, pe care le notăm cu 1, 2 și 3. Vom accepta notația folosită în curs pentru echilibrul termic și anume simbolul **E**. Din 1E3 rezultă că există o funcție  $f_1$  care corelează parametrii acestor sisteme  $f_1(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0$ . Din această relație se poate explicita  $p_3$ :  $p_3 = g_1(p_1, V_1, V_3)$ .

Analog din 2E3,  $p_3 = g_2(p_2, V_2, V_3)$  rezultă  $g_1(p_1, V_1, V_3) = g_2(p_2, V_2, V_3)$ . Cum 1E2 se obține că  $g_1(p_1, V_1) = g_2(p_2, V_2)$ . Introducând pentru  $g_1$  și  $g_2$  notațiile  $\theta_1$  și  $\theta_2$

$$\theta_1 = g_1(p_1, V_1) \text{ și } \theta_2 = g_2(p_2, V_2)$$

rezultă scrierea condiției de echilibru termic între sistemele 1 și 2:  $\theta_1 = \theta_2$ . Mărimea  $\theta$  introdusă în acest mod definește astfel **temperatura empirică**.

\*

5. Avem  $\theta = \theta' \frac{\theta_0}{\theta_0'} = 273,15 \cdot \frac{485,375}{682,9} = 192,15$ ;  $192,15 - 273,15 = -81^0 C$

\*

6. Postulatul al doilea arată că la echilibrul termodinamic a două subsisteme, caracterizate de parametrii  $a_1, T_1, a_2, T_2$  energiile lor interne, vor fi

$$U_1 = U_1(a_1, T_1) \text{ și } U_2 = U_2(a_2, T_2) \quad (1)$$

Unicitatea distribuției energiei sistemului este echivalentă cu faptul că în cazul parametrilor  $a_2, T_2, a_1$  fixați, ecuația (1) are soluția  $U_1 = U_1(T_1)$  unică ce exprimă o monotonie a funcției  $T_1 = T_1(U_1)$ . Această monotonie se regăsește și în părțile subsistemului care manifestă aceeași comportare energetică ca a sistemului global, în sensul că energiile părților sistemului cresc simultan când crește energia sa totală de unde rezultă că variabilele  $T_1, T_2, T_3, \dots$  sunt simultan funcții monoton crescătoare de variabilele  $U_1, U_2, U_3, \dots$  sau monoton descrescătoare.

Alegând transformarea convenabilă pentru ca acestea să fie funcții monoton crescătoare se pot alege funcțiile de temperatură  $T = T(a, U)$  monoton crescătoare cu variațiile lui  $U$ . Într-o astfel

de alegere a funcțiilor de temperatură, derivata  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a$  este întotdeauna pozitivă.

\*

7. Din expresia primului principiu,

$$\begin{aligned} dQ &= dU + pdV = \nu C_V dT + pdV = \nu C_V \frac{d(pV)}{\nu R} + pdV = \\ &= \frac{C_V}{R} (pdV + Vdp) + pdV = \frac{C_V}{R} Vdp + \frac{C_V + R}{R} pdV = 0 \end{aligned}$$

S-a folosit ecuația termică de stare  $pV = \nu RT$  și proprietatea ce caracterizează transformarea adiabatică,  $dQ = 0$ . Ținând seama de relația lui Mayer  $C_p = C_V + R$  și că  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ , se obține:

$$\gamma \cdot p \cdot dV + V \cdot dp = 0$$

care după separarea variabilelor conduce prin integrare la  $\ln pV^\gamma = const.$ , echivalentă cu  $pV^\gamma = const$ . Cuplată cu ecuația termică de stare, această ecuație este echivalentă cu alte două ecuații:  $TV^{\gamma-1} = const.$  și  $Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = const.$

\*

8. Vom folosi ecuația (3.21) scrisă pentru un sistem termodinamic simplu:

$$dQ = CdT = C_a dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right]$$

care pentru un proces adiabatic, devine :

$$C_a dT_s + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] da = 0$$

în care s-a înlocuit  $T$  cu  $T_s$  pentru a marca faptul că, pe adiabată, entropia este constantă. Ultima ecuație va descrie în același timp și un proces izoterm ( $dT_s = 0$ ) dacă pentru variații da

arbitrare, este îndeplinită condiția  $\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A}{C_a} = 0$ . Dacă această condiție nu este satisfăcută,

temperatura în procesul adiabatic va varia în permanență ( $dT_s \neq 0$ ), iar schimbul de căldură în procesul izoterm ( $dT = 0$ ) va fi :  $dQ_T = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] da \neq 0$  și prin urmare, adiabata nu va coincide cu izoterma.

\*

9. Să considerăm pe figură prin D' izoterma  $T_I$  și adiabata  $S_I$ . Plasarea în figură a celor două izoterme, reclamă  $T > T_I$ , iar plasarea adiabatelor e compatibilă cu relația  $C_I > C$  între constantele  $C$  și  $C_I$  definite de ecuațiile adiabatelor  $pV^\gamma = C$  și  $pV^{\gamma_I} = C_I$ .

Din expresia primului principiu scrisă pentru un mol de gaz ideal  $dQ = C_V dT + pdV$  și din

ecuația termică  $pV=RT$  rezultă  $dT = \frac{1}{R}(pdV + Vdp)$  și de asemenea :

$$R \cdot dQ = C_V V dp + C_p p dV = C_V p V \left( \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} \right) = C_V p V d(\ln p V^\gamma) = C_V p V d \ln C$$

Din această relație, se observă că o creștere a lui C este compatibilă cu absorbția de căldură. Astfel, în procesul politrop AD' se trece de la o izotermă mai ridicată (izoterma lui A) la una mai coborâtă (izoterma lui D'), deci  $dT < 0$  și de la adiabata lui A (mai coborâtă) la adiabata lui D' (mai ridicată), deci  $dQ > 0$  și prin urmare capacitatea calorică  $\frac{dQ}{dT}$  va fi negativă

pe porțiunea AD' a politropei, ca de altfel și pe porțiunea DA. Raționamentul se aplică și politropei EE' care reclamă o capacitate calorică pozitivă. În procesele cu capacitate calorică negativă, lucrul mecanic efectuat de sistem este mai mare decât cantitatea de căldură primită sau, invers, lucrul mecanic efectuat asupra sistemului depășește ca valoare căldura absorbită de la sistem. Un astfel de proces se produce în stele, unde forțele gravitaționale efectuează, în cazul comprimării, un lucru mecanic mai mare decât căldura radiată.

\*

**10. Căldurile molare au valorile:**

$$\text{- pentru gazul monoatomic : } C_V = \frac{3}{2}R, C_p = \frac{5}{2}R, \gamma_m = \frac{5}{3}$$

$$\text{- pentru gazul biatomic : } C_V = \frac{5}{2}R, C_p = \frac{7}{2}R, \gamma_b = \frac{7}{5}$$

Lucrul mecanic în transformarea adiabatică se calculează în acest caz în baza relației (3-3-9)

$$\text{din care deducem: } (T_2 - T_1)_m = \frac{\gamma_m - 1}{R} L \text{ și } (T_2 - T_1)_b = \frac{\gamma_b - 1}{R} L.$$

$$\text{Prin împărțirea acestor relații, obținem: } \frac{(T_2 - T_1)_m}{(T_2 - T_1)_b} = \frac{5}{3}$$

\*

**11. Căldura molară medie la presiune constantă se obține imediat prin integrare**

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= \frac{1}{T_2 - T_1} \left[ a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right] = \\ &= a + \frac{b}{2}(T_2^2 + T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_1 T_2 + T_1^2) \end{aligned}$$

Pentru entalpie se folosește forma diferențială a primului principiu scrisă pentru transformarea

izobară și definiția entalpiei. Se obține pentru un mol de gaz ideal  $dH = C_p dT + V dp$  echiva-

lentă cu  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ . Integrând această relație între  $T_1$  și  $T_2$  se obține:

$$\Delta H = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

\*

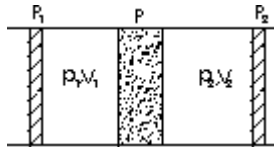
12. După deschiderea robinetului, aerul atmosferic ocupă volumul  $V_0$  într-un timp atât de scurt, încât vasul fiind izolat termic de exterior, singurul contact termic al vasului fiind cu atmosfera, procesul poate fi considerat adiabatic.

Lucrul mecanic efectuat de atmosferă pentru a umple cu gaz la presiune  $p_0$  volumul  $V_0$  este egal cu  $p_0V_0$ . Se obține  $\Delta U = p_0V_0$  ( $\Delta Q = 0$ ). Prin această detentă în vid, gazul se încălzește până la temperatura  $T$  astfel că,

$$\Delta U = \nu C_V (T - T_0) = p_0V_0. \text{ Rezultă, } T = \frac{C_V + R}{C_V} T_0 = \frac{C_p}{C_V} T_0 = \gamma T_0.$$

\*

13. Prezintă în figură evoluția procesului: pistonul  $P_1$  este împins cuasistatic astfel că gazul ce părăsește compartimentul 1 trecând în compartimentul 2 prin peretele poros  $P$  să nu modifice presiunile în cele două compartimente. Aceasta presupune o deplasare a pistonului  $P_2$  în sensul creșterii volumului compartimentului doi.

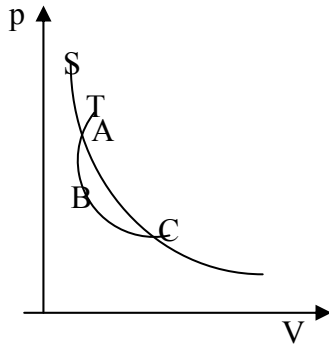


Ca urmare volumul compartimentului unu scade de la  $V_1$  la  $\theta$ , iar cel al compartimentului doi crește la  $V_2$ . Lucrul mecanic efectuat de sistem, este  $L = -\int_{V_1}^{\theta} p_1 dV - \int_{\theta}^{V_2} p_2 dV = p_1V_1 - p_2V_2$ .

Procesul fiind adiabatic, în virtutea principiului întâi,  $L = U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$  sau echivalent  $U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$  relație care atestă **conservarea entalpiei**.

\*

14. Principiul al doilea al termodinamicii definește entropia ca o funcție monotonă ce caracterizează instantaneu stările prin care trece sistemul fizic antrenat într-un proces. Întrucât pe adiabată entropia este constantă, intersecția adiabatei ar însemna violarea monotoniei. Să presupunem acum că izoterma  $TABC$  intersecționează de două ori adiabata  $SADC$  (în punctele  $A$  și  $C$ ). Ca urmare, se poate concepe ciclul  $ABCA$  în care lucrul mecanic  $L$  este diferit de zero, fiind egal numeric cu aria ciclului. Cum punctele  $A$  și  $C$  se află pe aceeași adiabată,  $S_A = S_C$  și  $L = Q = \oint_{(ABC)} T dS = T \int dS = 0$ .



S-a obținut astfel, o contradicție ce ne îndreptățește să afirmăm că o aceeași izotermă nu poate intersecta o adiabată decât o singură dată.

Rezultă așadar că stările unui sistem în echilibru ce pot fi atinse din starea dată  $A$  pe cale izotermă, sunt inaccesibile adiabatic din această stare (principiul inaccesibilității adiabaticice). Cu alte cuvinte stările sistemului în echilibru, care sânt atinse și prin alte transformări plecând dintr-o stare dată nu pot fi atinse printr-un proces adiabatic care se inițiază din aceeași stare.

\*

$$15. F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT = dQ - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

$$\text{Rezultă: } dV = -\frac{S}{p} dT - \frac{1}{p} dF = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_F dT + \left(\frac{\partial V}{\partial F}\right)_T dF, \text{ din care se obține } \left(\frac{\partial V}{\partial F}\right)_T = -\frac{1}{p} \text{ și}$$

$$S = -p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_F = \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_F}{\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_T}$$

\*

**16.** Toate ecuațiile sunt de forma  $pV^k = \text{const}$ . Ele reprezintă transformări politrope (având căldura molară constantă). În baza principiului întâi  $dQ = dU + dL = \nu C_V dT + p dV = \nu C dT$ ,

astfel, că  $C = C_V + \frac{p}{\nu} \left( \frac{dV}{dT} \right)$ . Ecuația politropei în coordonate  $(V, T)$  fiind  $TV^{n-1} = \text{const}$ , echivalentă

cu  $V = \text{const} \cdot T^{\frac{1}{1-n}}$ , conduce la  $\frac{dV}{dT} = \text{const} \cdot \frac{1}{1-n} \cdot \frac{T^{\frac{1}{1-n}}}{T} = \frac{V}{(1-n)T}$ .

Rezultă,  $C = C_V + \frac{1}{1-n} \frac{pV}{\nu T} = C_V + \frac{R}{1-n} = \text{const}$ . Cum  $C_V = \frac{i}{2} R$  se obțin valorile:

$$\mathbf{1).} C = \frac{R}{2}(i+1) ; \mathbf{2).} C = R \left( \frac{i}{2} + \frac{1}{3} \right) ; \mathbf{3).} C = \frac{R}{2} \left( i + \frac{1}{2} \right) ; \mathbf{4).} C = R \left( \frac{i}{2} - 1 \right).$$

\*

**17.** Conform primului principiu  $dQ = dU + p dV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) + p \right] dV$

Dacă  $dQ$  ar fi diferențială totală exactă, ar trebui ca :

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) + p \right] \Rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$$

relație ce nu concordă cu experiența. De exemplu, în cazul gazului ideal,  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\nu R}{V} \neq 0$ .

\*

**18.** Se integrează ecuația fundamentală a termodinamicii :

$$S = \int \frac{dU + p dV}{T} = \int \frac{C_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV}{T} = \int \frac{C_V dT}{T} + \int \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

și cum  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$ , rezultă  $S = \int \frac{C_V dT}{T} + R \ln(V-b) + S_0$ . Considerând că  $C_V$  nu depin-

de de temperatură se obține:  $S = C_V \ln T + R \ln(V-b) + S_0$ . Pentru procesul adiabatic,  $S = S_0$  și

ecuația devine:  $T(V-b)^{\frac{R}{C_V}} = \text{const}$ .

\*

**19.** O echivalență totală între planele  $(p, V)$  și  $(T, S)$  se stabilește dacă Jacobianul transformării de variabile este egal cu 1.

$$\frac{\partial(p,V)}{\partial(T,S)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial p}{\partial T} & \frac{\partial p}{\partial S} \\ \frac{\partial V}{\partial T} & \frac{\partial V}{\partial S} \end{vmatrix} = 1. \quad (1)$$

sau, echivalent

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial p} & \frac{\partial T}{\partial V} \\ \frac{\partial S}{\partial p} & \frac{\partial S}{\partial V} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial p}{\partial T} & \frac{\partial p}{\partial S} \\ \frac{\partial V}{\partial T} & \frac{\partial V}{\partial S} \end{vmatrix}} = \frac{\frac{\partial T}{\partial p} \cdot \frac{\partial S}{\partial V} - \frac{\partial T}{\partial V} \cdot \frac{\partial S}{\partial p}}{\frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial V}{\partial S} - \frac{\partial p}{\partial S} \cdot \frac{\partial V}{\partial T}} = 1. \quad (2)$$

unde notăm  $pV \equiv x$  și  $pV^\gamma \equiv y$  și obținem :  $\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial p} = T'_x \cdot V$  ;  $\frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial V} = T'_x \cdot p$  ;

$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial V} = \gamma V^{\gamma-1} p S'_y$  ;  $\frac{\partial S}{\partial p} = \frac{\partial S}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial p} = V^\gamma \cdot S'_y$  și introducând în (2), obținem :

$$T'_x S'_y \gamma V^\gamma p - T'_x S'_y p V^\gamma = T'_x S'_y p V^\gamma (\gamma - 1) = T'_x S'_y (\gamma - 1) y = 1$$

sau

$$T'_x = \frac{dT}{dx} = \frac{1}{\frac{dS}{dy} (\gamma - 1) y} \quad (3)$$

Relația (3) exprimă o separare de variabile independente x și y care presupune ca ambii membri să fie constanți în raport cu x sau y și bineînțeles, egali cu aceeași constantă pe care o vom nota cu  $\frac{1}{R}$ . Obținem  $T'_x = \frac{1}{R}$  și  $\frac{1}{S'_y (\gamma - 1) y} = \frac{1}{R}$  sau  $S'_y = \frac{R}{(\gamma - 1) y}$ . Prin integrare, se obține :

$$T = \frac{x}{R} + C_1 \text{ și } S = \frac{R}{\gamma - 1} \ln y + C_2 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln(pV^\gamma) + C_2 \quad (4)$$

care presupune pentru  $C_2$ , o expresie de forma  $C_2 = S_0 - \frac{R}{\gamma - 1} \ln(p_0 V_0)$  și

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{pV^\gamma}{p_0 V_0^\gamma} \right) \quad (5)$$

Pentru a se obține concordanță cu rezultatele experimentale, constanta  $C_1$  se consideră nulă, iar  $S_0$  se determină prin metodele fizicii statistice. Ecuația (5) se mai scrie sub formele echivalente:

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{pV^\gamma}{p_0 V_0^\gamma} \right) = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{TV^{\gamma-1}}{T_0 V_0^{\gamma-1}} \right) = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T^\gamma p^{1-\gamma}}{T_0^\gamma p_0^{1-\gamma}} \right)$$

Din ecuația (5), rezultă  $pV^\gamma = \text{const.} e^{\frac{(\gamma-1)S}{R}}$ .

\*

## 20.

◆ pentru procese izocore,  $V = \text{const.}$  și  $p \cdot V^\gamma = \frac{RT}{V} \cdot V^\gamma = \text{const.} e^{\frac{(\gamma-1)S}{R}}$  din care, rezultă



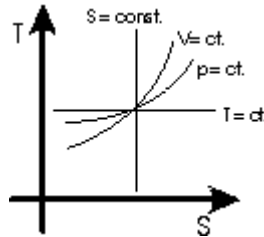
$$T = \text{const.} \cdot \frac{V^{1-\gamma}}{R} \cdot e^{\frac{(\gamma-1)S}{R}} = T_1(V) e^{\frac{(\gamma-1)S}{R}}$$

◆ pentru procese izobare,  $p = \text{const.}$  și  $pV^\gamma = p \left( \frac{RT}{p} \right)^\gamma = \text{const.} \cdot e^{\frac{(\gamma-1)S}{R}}$

echivalentă cu  $T = \frac{\text{const.}}{R} p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \cdot e^{\frac{(\gamma-1)S}{R\gamma}} = T_2(p) e^{\frac{(\gamma-1)S}{\gamma R}}$ .

◆ izotermele sunt descrise de  $T = \text{const.}$

◆ adiabatele corespund entropiei  $S = \text{const.}$  Curbele corespunzătoare sunt redată în figură:



Cum  $\gamma > 1$  izocorele sunt mai înclinate decât izobarele.

\*

21. Se ține seama în expresia primului principiu de **ecuația energiei**  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$

și că  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ . Se obține ecuația:  $C_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = 0$ . Cum  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = p_0 m$ , se obține

prin integrare:  $C_V \ln T + p_0 m V = \text{const.}$ , echivalentă cu  $T^{C_V} e^{mp_0 V} = \text{const.}$

\*

22. Pentru gazul ideal,  $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} [dU + pdV] = \frac{1}{T} [\nu C_V dT + pdV] = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$  expresie care se integrează pentru un proces ce evoluează între o stare inițială  $(T_0, V_0)$  și o stare finală curentă  $(T, V)$  și se obține:  $\Delta S = S - S_0 = \nu C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0}$ .

Notând  $S_r \equiv S_0 - \nu C_V \ln T_0 - \nu R \ln V_0$ , se obține  $S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + S_r$ , astfel că variația de entropie între stările 1 și 2, va fi:  $\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

Folosind ecuația transformării generale pentru gazul ideal  $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$  și ecuația lui

Mayer  $C_p - C_V = R$ , apoi eliminând convenabil în expresia pentru  $S$ , se obțin pe rând expresii-

le:  $S(p, V) = \nu C_V \ln p + C_p \ln V + S_r'$  și  $S(T, p) = \nu C_p \ln T - \nu R \ln p + S_r''$  în care,

$$S_r' = S_0 - \nu C_V \ln p_0 - \nu C_p \ln V_0 \text{ și } S_r'' = S_0 - \nu C_p \ln T_0 - \nu R \ln p_0.$$

În continuare, particularizarea este trivială.

\*

**23.** Entropia sistemului format din cele două gaze înainte de difuzie, este :

$$S' = \nu_1(C_{V_1} \ln T + R \ln V_1 + S_{01}) + \nu_2(C_{V_2} \ln T + R \ln V_2 + S_{02})$$

După difuzie, entalpia totală a sistemului, se scrie:

$$S'' = \nu_1[C_{V_1} \ln T + R \ln(V_1 + V_2) + S_{01}] + \nu_2[C_{V_2} \ln T + R \ln(V_1 + V_2) + S_{02}]$$

astfel că rezultă pentru variația de entropie:  $\Delta S = S'' - S' = (\nu_1 + \nu_2)R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$ .

Se observă că  $\Delta S > 0$ .

\*

**24.** Entropia totală a sistemului înainte de a se pune în comunicație vasele este suma entropiilor celor două gaze:  $S = S_1 + S_2$  unde

$$S_1 = S_{10} + \nu C_p \ln T - Nk \ln p_1 \text{ și}$$

$$S_2 = S_{20} + \nu C_p \ln T - Nk \ln p_2.$$

Rezultă:  $S = S_{10} + S_{20} + 2\nu C_p \ln T - Nk \ln p_1 p_2$ .

Ca urmare a conservării energiei interne, după punerea în comunicație a vaselor temperatura sistemului se păstrează la valoarea  $T$  în timp ce presiunea devine  $p = \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2}$  iar entropia to-

tală a sistemului, se scrie  $S' = S_{01} + S_{02} + 2\nu C_p \ln T - 2Nk \ln p$ .

Variația entropiei totale la sfârșitul procesului de difuzie a gazelor, va fi :

$$\Delta S = S' - S = Nk \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{4p_1 p_2} > 0$$

\*

**25.** Înainte de a fi puse vasele în comunicație, entropia totală a sistemului format de cele două gaze se scrie  $S = S_1 + S_2 = S_{10} + S_{20} + \nu C_p \ln T_1 T_2 - 2Nk \ln p$ . În urma procesului de difuzie, temperaturile celor două gaze se egalează astfel că din considerarea conservării energiei interne, rezultă în urma reducerii constantelor de integrare  $U_{01}$  și  $U_{02}$ :  $2\nu C_V T = \nu C_V T_1 + \nu C_V T_2$  din care se obține  $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ . După amestecarea gazelor, presiunea se păstrează iar entropia tota-

lă a sistemului, devine:  $S' = S_{10} + S_{20} + 2\nu C_p \ln T - 2Nk \ln p$  iar variația entropiei sistemului re-

zultată din proces:  $\Delta S = S' - S = \nu C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0$ .

\*

**26.** În cazul gazelor identice, punere în comunicație a două vase de volum  $V$ , fiecare conținând același gaz, nu determină amestecarea gazelor ci comprimarea gazului cu cedarea către termostat a căldurii  $\Delta Q$  urmată de o scădere  $\Delta S$  a entropiei  $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ . Deși prin punerea în legătură a vaselor moleculele conținute în compartimente diferite își vor schimba vasul, nu se produce o amestecare propriu zisă a gazelor identice, ci mai degrabă un proces de autodifuzie. Ca urmare a acestui proces, entropia după autodifuzie va fi egală cu suma entropiilor părților componente,

calculate în ipoteza că fiecare parte ocupă volumul  $V$  din care se va scade cantitatea:

$\frac{|AQ|}{T} = \frac{L_T}{T} = \frac{2\nu RT \ln \frac{2V}{V}}{T} = 2\nu R \ln 2$ . Această constatare înlătură paradoxul lui Gibbs ce apare prin aplicarea teoremei lui Gibbs în cazul gazelor identice.

Într-adevăr, în procesul de difuzie a gazelor diferite, entropia sistemului celor două gaze conținute în vasele de volume  $V$ , era egală cu  $S_1 = C_{V_1} \ln T + R \ln V + S_{01} + C_{V_2} \ln T + R \ln V + S_{02}$ .

Entropia totală a sistemului în urma difuziei, va fi:

$$S_{11} = C_{V_1} \ln T + R \ln 2V + S_{01} + C_{V_2} \ln T + R \ln 2V + S_{02}.$$

Variația entropiei în procesul de difuzie :  $\Delta S = S_{11} - S_1 = 2R \ln 2 > 0$  nu depinde de proprietățile gazelor. În procesul de autodifuzie, entropia totală a gazelor rezultată prin punerea în legătură a vaselor, se va scrie ținând seama de comprimare :

$$S'_{11} = C_{V_1} \ln T + R \ln 2V + S_{01} + C_{V_2} \ln T + R \ln 2V + S_{02} - 2R \ln 2$$

rezultând că variația de entropie ca urmare a autodifuziei va fi  $S'_{11} - S'_1 = S'_{11} - S_1 = 0$  și astfel paradoxul lui Gibbs nu mai apare.

\*

**27.** Aditivitatea entropiei reclamă faptul că entropia a  $\nu$  moli de gaz  $S_\nu = \nu S_1$ , unde  $S_1$  este entropia unui mol. Prin integrarea ecuației fundamentale a termodinamicii, se obțin relațiile:

$$S_1 - S_{01} = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \quad (1)$$

pentru un mol și

$$S_\nu - S_{0\nu} = \nu C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{\nu W}{\nu W_0} \quad (2)$$

pentru  $\nu$  moli. Rezultă  $S_\nu = \nu C_V \ln T + \nu R \ln \nu W - \nu C_V \ln T_0 - \nu R \ln \nu W_0 + \nu S_{01}$ , expresie care evidențiază dependența de  $\nu$  a mărimii  $b_\nu$ :  $b_\nu = -\nu R \ln \nu W_0 - \nu(C_V \ln T_0 - S_{01})$ . Cum  $\nu = \frac{N}{N_A}$ , notând

$$B \equiv \frac{1}{N_A} \left( -C_V \ln T_0 + S_{01} - R \ln \frac{V_0}{N_A} \right) \quad (3)$$

rezultă:

$$b_\nu = -\nu R \ln N + BN. \quad (4)$$

Prin introducerea relației (3) în relațiile (1) și (2), se obține pentru entropia a  $\nu$  moli:

$$S_\nu = \nu C_V \ln R + \nu R \ln \nu W - \nu R \ln N + BN$$

\*

**28.** Presupunem – după Boltzmann - că  $S = f(\Omega)$ . Pentru un sistem compus din două subsisteme  $S_1 = f(\Omega_1)$  și  $S_2 = f(\Omega_2)$ . În baza aditivității entropiei (teorema lui Gibbs),

$$S = S_1 + S_2 = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) = f(\Omega)$$

În cazul sistemelor independente  $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$ , astfel că va trebui să stabilim acea dependență  $f(\Omega)$  care să satisfacă ecuația funcțională:  $f(\Omega) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$ . Vom deriva această relație în raport cu fiecare variabilă în parte.

Se obține :

$$f'(\Omega_1) = \frac{df}{d\Omega_1} = \frac{df}{d(\Omega_1 \cdot \Omega_2)} \frac{d(\Omega_1 \cdot \Omega_2)}{d\Omega_1} = \Omega_2 \cdot \frac{df}{d(\Omega_1 \cdot \Omega_2)} \quad \text{și}$$

$$f'(\Omega_2) = \frac{df}{d\Omega_2} = \frac{df}{d(\Omega_1 \cdot \Omega_2)} \frac{d(\Omega_1 \cdot \Omega_2)}{d\Omega_2} = \frac{df}{d(\Omega_1 \cdot \Omega_2)} \cdot \Omega_1$$

de unde

$$\frac{f'(\Omega_1)}{f'(\Omega_2)} = \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \Rightarrow \frac{df(\Omega_1)}{d\Omega_1} \cdot \Omega_1 = \frac{df(\Omega_2)}{d\Omega_2} \cdot \Omega_2 = \text{const.}$$

care prin integrare conduce la expresia:  $f(\Omega) = \text{const.} \cdot \ln \Omega$ , echivalentă cu  $S = K \ln \Omega$ .

\*

**29.** În acest caz  $Q=0$  și  $L=0$  ceea ce implică  $\Delta U = 0$  și ca urmare,  $\Delta T = 0$ . Cum pentru un mol de gaz  $S = C_V \ln T + R \ln V + S_0$ , rezultă  $\Delta S = S(T, V_2) - S(T, V_1) = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$  ceea ce arată că procesul este ireversibil. Ecuația fundamentală a termodinamicii

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_V dT + p dV}{T}$$

scrisă pentru un proces izoterm, conduce la  $dS = \frac{p}{T} dV = -\frac{V}{T} dp = -\frac{R}{p} dp$ . Rezultă prin integra-

re,  $\Delta S = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = -19,1 \text{ J / K mol K}$ .

\*

**30.** Randamentul maxim de utilizare a energiei preluate de la un sistem se obține într-un ciclu Carnot reversibil, astfel că energia maximă ce poate fi transferată sub formă de lucru mecanic de la un sistem se determină cu o mașină Carnot, ce funcționează între cele două corpuri până la egalizarea temperaturilor. Avem:  $-L = Q_1 - |Q_2|$ ,  $Q_1$  fiind energia preluată sub formă de căldură de la corpul cald, iar  $Q_2$  energia cedată sub formă de căldură, corpului rece.

$Q_1 = mc_p \int_{T_0}^{T_a} dT = mc_p (T_a - T_0)$ ;  $Q_2 = mc_p (T_0 - T_b)$ ,  $T_0$  fiind temperatura finală a corpurilor la

echilibrul termic. Se obține:  $-L = mc_p (T_a + T_b - 2T_0)$ . În cazul ciclului Carnot,  $\frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$ .

Temperaturile surselor fiind variabile, scriem relația sub formă diferențială  $\frac{dQ_1}{|dQ_2|} = \frac{T_1}{T_2}$ , unde

$dQ_1 = mc_p dT_1$  și  $dQ_2 = mc_p dT_2$ . Rezultă:  $-\frac{dT_1}{dT_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{dT_1}{T_1} = -\frac{dT_2}{T_2}$ . Prin integrarea ultimei

relații,  $\int_{T_a}^{T_0} \frac{dT_1}{T_1} = -\int_{T_b}^{T_0} \frac{dT_2}{T_2}$  se obține  $T_0 = (T_a T_b)^{1/2} = 424 \text{ K} \Rightarrow L = 208 \text{ KJ}$ . Rezerva de ener-

gie a sistemului fiind  $Q = mc_p (T_a - T_b)$  rezultă că energia “nettransferabilă” prin lucru mecanic

va fi  $Q - (-L) = 2mc_p(T_0 - T_b) = 992KJ$  și va folosi pentru a aduce ambele corpuri la temperatura  $T_0$ .

\*

$$31. dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \text{ în ipoteza că } S=S(T,V), \text{ sau:}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp.$$

Impunând condiția egalității derivatelor parțiale de ordinul II mixte, se obțin relațiile :

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V; \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p.$$

Folosind ecuația termică de stare, se obține că  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$  și  $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0$ .

Rezultă:  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$  și  $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0$ . Pe de altă parte,  $\left(\frac{\partial C_p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$  și

$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0$ . Cum însă  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \neq 0$ , rezultă din aceste ecuații:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = 0 \text{ și } \left(\frac{\partial C_p}{\partial V}\right)_T = 0.$$

\*

32. Presupunem  $l=l(T,f)$ . Prin diferențiere:  $dl = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f dT + \left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_T df$  sau în proces izoterm:

$$dl = \left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_T df \Rightarrow \Delta l = \frac{l_0}{sY} f, \text{ unde } Y = \frac{l_0}{s} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_T \text{ este modulul lui Young.}$$

Folosind dependența  $S=S(T, f)$ , în baza problemei anterioare, în proces izoterm,

$$dS = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f df = \lambda_0 df$$

din care, se obține  $\Delta S = \lambda_0 f$ . Rezultă,  $dQ = TdS = \lambda_0 dfT \Rightarrow Q = \lambda_0 Tf$ .

Analog, se consideră dependența  $U=U(T, f)$  obținând în baza rezultatelor problemei anterioare

$$\text{pentru procesul izoterm: } \Delta U = \left[ T \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f + f \left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_T \right] df = Tl_0 \lambda df + \frac{l_0}{sY} f df = fl_0 \left( \lambda T + \frac{f}{2sY} \right).$$

\*

33.

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta(U - TS) = \Delta U - \Delta(TS) = C_V(T_2 - T_1) - \\ &- R(T_2 \ln V_2 - T_1 \ln V_1) - C_V(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1)S_0 = \\ &= \left( -12061,2 - 400S_0 \right) \frac{J}{mol} \end{aligned}$$

și pentru  $\Delta G$  în proces izocor,  $\Delta G = \Delta(F + pV) = \Delta F + R\Delta T = (-11221,6 - 400S_0)J/mol$ .  
 În procesul izobar, un calcul analog care consideră variabilele  $p$  și  $T$ , conduce la expresiile :  
 $\Delta F = (-16640 - 400S_0)J/mol$   $\Delta G = (-15884 - 400S_0)J/mol$

\*

**34.** Folosim relația  $S = S_0 + C_p \ln T - R \ln p$ . Obținem:

$$\Delta S = S(T, 100) - S(T, 1) = -R(\ln p_f - \ln p_i) = -R \ln 100 = -38,2 J/K$$

Transformarea fiind izotermă,  $\Delta U_T = 0$ . Rezultă:

$$\Delta F = \Delta(U_T - TS) = \Delta U_T - T\Delta S = -T\Delta S = RT \ln 100 = 11,2 KJ$$

$$\Delta G = \Delta(F + pV) = \Delta F = 11,2 KJ$$

\*

**35.** Folosim inecuația fundamentală a termodinamicii:  $TdS \geq dU - \delta L$  pe care o integrăm mai întâi, în condiții izoterme. Se obține :

$$-L \leq -\int_i^f dU + T \int_i^f dS = -(U_f - U_i) + TS_f - TS_i = (U_i - TS_i) - (U_f - TS_f) = -\Delta F$$

Această relație, arată că  $-L_{max.} = -\Delta F = -(\Delta U - T_0 \Delta S)$ . Pentru un mol de gaz ideal, în cazul

problemei  $\Delta U = C_V(T_0 - T)$  și  $\Delta S = C_V \ln \frac{T_0}{T}$ . Rezultă:  $-L_{max.} = C_V(T - T_0) + C_V T_0 \ln \frac{T_0}{T}$ .

\*

**36.**

1). În orice transformare izotermă  $-L \leq -\Delta F$ . Dacă transformarea e și izobară,

$$-L = \int pdV = p \int dV = p\Delta V = \Delta(pV) \Rightarrow \Delta(pV) \leq -\Delta F \Leftrightarrow \Delta(F + pV) = \Delta G \leq 0$$

Această relație arată că în procese izobar - izoterme, entalpia liberă  $G$  scade, atingând o valoare minimă în starea de echilibru.

2). Folosim inegalitatea fundamentală a termodinamicii :

$$TdS \geq dU + \delta L, \delta L = pdV + \sum X_i dx_i$$

în care  $\sum X_i dx_i$  reprezintă lucrul mecanic al altor forțe decât cele de presiune.

$$dG = d(U + pV - TS) \leq -SdT + Vdp + \sum X_i dx_i$$

din care rezultă că în procesele izobar-izoterme,  $dG \leq -\sum X_i dx_i$ , adică variația entalpiei libere reprezintă lucrul mecanic minim comunicat sistemului, de alte forțe decât forțele de presiune. Inegalitatea  $dG \leq -\sum X_i dx_i$  este echivalentă cu  $-dG \geq \sum X_i dx_i$  care evidențiază constatarea că într-un proces izobar - izoterm, lucrul mecanic maxim efectuat de sistem, este egal cu variația  $dG$  a entalpiei libere luată cu semnul minus. Așadar,

$$-L_{max.} = -\Delta G = \Delta(U + p_0V - T_0S) = -(\Delta U + p_0\Delta V - T_0\Delta S) = p_0(V_2 - V_1) - T \int_{p_1}^{p_2} \frac{Vdp}{T} =$$

$$= -p_0 \left( \frac{RT_0}{p_2} - \frac{RT_0}{p_1} \right) - T_0 R \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = p_0 RT_0 \left( \frac{1}{p_1} - \frac{1}{p_2} \right) + RT_0 \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

S-a ținut seama că în cazul uni mol de gaz ideal care evoluează într-un proces izoterm,  $dU=0$ ,  $pV=RT$  și prin urmare,  $pdV=-Vdp$ .

\*

37.

1a). Din primele două egalități conținute în expresia din enunț, rezultă:

$$\lambda v dV - \lambda p dp = (C_p - C_v) dT \quad (1)$$

Explicitând  $dT$  și introducând în ultima egalitate, se obține:

$$dQ = \frac{\lambda_v C_p}{C_p - C_v} dV + \left( \lambda_p - \frac{\lambda_p C_p}{C_p - C_v} \right) dp$$

Din această relație, prin identificare se obțin expresiile pentru  $mv$  și  $mp$ .

1b). Relațiile se obțin imediat din (1) prin derivare.

2). Avem, egalitățile:  $TdS = CV dT + \lambda V dV = Cp dT + \lambda p dp = mv dV + mp dp$

Dacă entropia  $S$  rămâne finită și continuă când  $T \rightarrow 0$ , rezultă:

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_y = C_v \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_y + \lambda_v \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_y = \dots \rightarrow 0$$

Alegând pe rând:  $(x,y) = (T,V); (T,p); (V,T); (p,T); (V,p)$  sau cu  $(p, V)$ , obținem:

$C_v \rightarrow 0; C_p \rightarrow 0; \lambda_v \rightarrow 0; \lambda_p \rightarrow 0; mv \rightarrow 0$  și  $mp \rightarrow 0$

\*

38. Observăm că pentru  $T \rightarrow 0K$ , energia internă  $U$  tinde către energia liberă  $F$  iar entalpia  $H$  tinde către entalpia liberă,  $G$ . Mărimile: și tind la zero odată cu temperatura.

\*

39. Din  $F=U-TS$ , rezultă  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ . Cum  $\Delta U_T = vC_v \Delta T = 0$ , rezultă:

$$\Delta S = -\frac{1}{T} \Delta F = -\frac{0,58 \cdot 10^3}{290} = -2 \frac{J}{K}$$

\*

40. Folosim relația:  $\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p = -\frac{vRT}{V} \Rightarrow F(V_2, T) - F(V_1, T) = RT \ln(V_1 / V_2)$  și relația

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V = \frac{vRT}{p}. \text{ Se obține: } G(p_2, T) - G(p_1, T) = RT \ln(p_2 / p_1)$$

\*

## TEME DE CASA (2E)

### Tc.2E.1: EXTINDERI TEORETICE COMPLEMENTARE - APLICAȚII

1. Să se stabilească condiția de oloonomie pentru o formă Pfaff de ordinul I cu trei variabile.

2. Scrieți expresia lucrului mecanic elementar al unui punct material de masă  $m$ , în câmp gravitațional și specificați parametrul intensiv, respectiv cel extensiv.

3. Știind că puterea transferată asupra unui punct material  $P=F v$  să se scrie două expresii ce definesc lucrul mecanic elementar ca produs al unui parametru intensiv prin variația unui parametru extensiv.

4. Într-o incintă izolată adiabetic ce conține o soluție de sulfat de cupru se introduce o bucată de zinc. După un anumit timp se constată eroziunea zincului, deci modificarea stării inițiale. Precizați cu ce tip de proces ne confruntăm.

5. În punctul critic  $(p_c, V_c, T_c)$  volumele specifice ale lichidului și gazului devin egale

$$V_l = V_g = V_c$$

Exprimați parametrii critici ai unui gaz Van der Waals în funcție de constantele  $a$  și  $b$  ale gazului

respectiv și calculați **coeficientul critic**  $s = \frac{RT_c}{p_c V_c}$ .

6. Arătați că dilatarea adiabetică liberă a unui gaz de la volumul  $V$  la  $V+dV$  ( $dV > 0$ ) și trecerea adiabetică lentă a gazului din starea cu presiunea  $p$  în cea cu presiunea  $p+dp$  ( $dp < 0$ ), menținând mereu presiunea constantă, (proces Joule-Thomson) sunt procese ireversibile.

7. În apropierea punctului triplu, curba de echilibru în diagramă  $(p, T)$  între fazele solidă și gazoasă, are de obicei o înclinare mai mare către axa temperaturii decât curba de echilibru între fazele lichidă și gazoasă. Explicați această comportare.

8. Să se deducă pentru o transformare de fază de speța întâi ecuația diferențială a curbei de echilibru a celor două faze - ecuația Clapeyron  $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$  - în care  $\lambda$  este căldura latentă molară,  $v$ - volumul molar iar cu indicii 1 și 2 s-au notat cele două faze.

9. Pentru o temperatură a sistemului suficient de depărtată față de temperatura critică, presiunea vaporilor saturați este suficient de mică. Notând cu  $\lambda$  căldura latentă de formare a vaporilor, constantă în întreg domeniul de temperaturi să se deducă relația ce exprimă presiunea vaporilor saturați ai unui lichid ca funcție de temperatură.

10. Să se determine temperatura punctului triplu al amoniacului dacă se știe că presiunea vaporilor lui rezultă din relațiile :

$\ln p = 3064,32 - \frac{475342}{T} \frac{N}{m^2}$  și  $\ln p = 2592,17 - \frac{407379}{T} \frac{N}{m^2}$ , prima pentru echilibrul solid – vapori și a doua pentru echilibrul lichid – vapori.

11. Presupunând că vaporii de amoniac se comportă ca un gaz ideal să se determine căldura latentă de sublimare,  $\lambda_s$  și cea de vaporizare,  $\lambda_v$ , în ipoteza că se cunoaște dependența de temperatură  $\ln p = f(T)$  în ambele procese .

12. Într-un tub de sticlă este introdusă o cantitate mică de lichid. Din tub este scos apoi tot aerul și tubul se sigilează. Să se stabilească cum se va comporta meniscul față de creșterea temperaturii, dacă :



- a) volumul tubului,  $V$  întrece cu mult volumul critic al lichidului, ( $V \gg V_c$ );  
 b)  $V \ll V_c$  ;  
 c)  $V = V_c$ .

**13.** La temperatura de 0K pot exista la echilibru fazele solidă și lichidă ale He4, densitatea solidului fiind mai mare decât cea a lichidului. Stabiliți alura pantei  $\frac{dp}{dT}$  a curbei de echilibru pentru cele două faze la 0K.

**14.** Un lichid aflat la temperatura  $T_1$  și presiunea  $p_0$  este comprimat la temperatură constantă. Să se determine presiunea la care lichidul se solidifică dacă la presiunea atmosferică  $p_0$  topirea se produce la temperatura  $T_0$ . Se cunosc: căldura latentă de topire  $\lambda$  și densitățile  $\rho_1$  și  $\rho_2$  pentru stările lichidă și solidă în condiții normale. Se presupune că presiunea de echilibru este o funcție liniară de temperatură.

**15.** Arătați că o condiție necesară și suficientă pentru ca diferențiala sursei de entropie  $d\gamma_S$  să admită un factor integrant este ca să fie îndeplinite relațiile de reciprocitate ale lui Onsager.

**16.** se consideră un sistem continuu de volum constant ce conține un singur component izotrop și în interiorul căruia se creează un gradient de temperatură. neglijând celelalte fenomene de transport în afara conducției termice, se cere:

- a) să se scrie expresia sursei de entropie și ecuația fenomenologică în acest caz;  
 b) să se arate că în starea staționară este valabil principiul producției minime de entropie;  
 c) să se verifice prin calcul direct că în general  $\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{d_i S}{dt} \right) \leq 0$ , în care  $\left( \frac{d_i S}{dt} \right)$  este producția

minimă de entropie,  $\frac{d_i S}{dt} = \int_V \gamma_S dV$  □

### Tc.2E.2: INDICAȚII ȘI SOLUȚII PENTRU REZOLVAREA PROBLEMELOR DE TERMODINAMICĂ

**1.** Forma Pfaff  $X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3$  este *olonomă* dacă există funcția  $\mu(x_1, x_2, x_3)$  astfel ca  $\mu(X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3) = d\phi(x_1, x_2, x_3)$  unde funcția  $\phi(x_1, x_2, x_3)$  îndeplinește condițiile

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j \partial x_i} \quad i, j = 1, 2, 3. \text{ adică,}$$

$$X_2 \frac{\partial \mu}{\partial x_1} + \mu \frac{\partial X_2}{\partial x_1} = X_1 \frac{\partial \mu}{\partial x_2} + \mu \frac{\partial X_1}{\partial x_2}$$

$$X_3 \frac{\partial \mu}{\partial x_2} + \mu \frac{\partial X_3}{\partial x_2} = X_2 \frac{\partial \mu}{\partial x_3} + \mu \frac{\partial X_2}{\partial x_3}$$

$$X_1 \frac{\partial \mu}{\partial x_3} + \mu \frac{\partial X_1}{\partial x_3} = X_3 \frac{\partial \mu}{\partial x_1} + \mu \frac{\partial X_3}{\partial x_1}$$

Se înmulțește prima ecuație cu  $X_3$ , a doua cu  $X_2$  și a treia cu  $X_1$ . Rezultă,

$$X_1 \left( \frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3} \right) + X_2 \left( \frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1} \right) + X_3 \left( \frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2} \right) = 0$$

și notând  $\vec{Y} = X_1 \vec{\ell}_{x_1} + X_2 \vec{\ell}_{x_2} + X_3 \vec{\ell}_{x_3}$ , condiția obținută, se scrie vectorial sub forma

$$\vec{Y} \cdot (\nabla \times \vec{Y}) = 0$$

\*

2.  $dL = mgdh$ . Coordonata generalizată  $h$  este parametru intensiv, iar forța generalizată  $mg$  este parametru extensiv.

\*

3.  $dL = P dt = F \frac{dl}{dt} dt = F dl = m \cdot a \cdot dl$ , în care forța  $ma$  este parametrul intensiv, iar variația  $dl$  a coordonatei parametrul extensiv. O altă expresie se obține scriind că

$$dL = P \cdot dt = m \frac{dv}{dt} dt = v \cdot d(m \cdot v) = v \cdot dp$$

În această expresie,  $v$  (viteza) este parametrul intensiv, iar coordonata generalizată  $dp$  (variația impulsului) este parametrul extensiv.

\*

4. Starea inițială a sistemului nu este o stare de echilibru și nici stările intermediare ce se caracterizează prin fluxuri de ioni de zinc ce migrează din metal, în soluție. În ciuda desfășurării lente a procesului, acesta nu poate fi considerat cuasistatic întrucât stările intermediare nu sunt stări de echilibru.

\*

5. Ecuația Van der Waals pentru un mol de gaz real se scrie:

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (1)$$

care ordonată la forma canonică după  $V$  devine:

$$V^3 - \left( \frac{RT}{p} + b \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (2)$$

În starea critică, această ecuație admite trei rădăcini egale, fiind de forma:

$$(V - V_c)^3 = V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 \quad (3)$$

care prin indentificare cu (2) scrisă pentru punctul critic, conduce la:

$$3V_c = \frac{RT_c}{p_c} + b; \quad 3V_c^2 = \frac{a}{p_c} \quad \text{și} \quad V_c^3 = \frac{ab}{p_c} \quad (4)$$

Rezolvând sistemul acestor trei ecuații în necunoscutele  $p_c, V_c, T_c$  se obțin soluțiile:

$$V_c = 3b; \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad \text{ȘI} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (5)$$

Cu aceste relații, se obține coeficientul critic pentru ecuația Van der Waals,

$$s = \frac{RT_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3} = 2,67 \quad (6)$$

care are aceeași valoare pentru toate substanțele. În realitate, valoarea acestui coeficient este mai mare, în medie egală cu 3,7 având valori diferite pentru gaze diferite ceea ce denotă că și ecuația termică Van der Waals este o ecuație ce descrie cu o anumită aproximație comportarea cantitativă a gazului real.

\*

6. Într-o dilatare adiabatică ( $dQ=0$ ) și liberă ( $dL=0$ ) rezultă în virtutea principiului întâi,  $dU=0$  ceea ce implică  $TdS = pdV$  sau, echivalent  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0$ . Cum  $dV > 0$ , rezultă  $dS > 0$ . Într-un proces izobar,  $dQ_p = dU + pdV = d(U + pV) = dH$ . Dacă procesul izobar evoluează adiabatic  $dQ_p = dH = 0$  și utilizând ecuația fundamentală a termodinamicii,

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp = 0$$

din care se obține  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0$  și cum  $dp < 0$  rezultă creșterea entropiei.

\*

7. Scriem ecuația Clapeyron pentru echilibrele solid – gaz și lichid – gaz :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{s-g} = \frac{s_g - s_s}{v_g - v_s} \quad \text{și} \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_{l-g} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l}.$$

Există, inegalitățile :  $v_g \gg v_l$  și  $v_g \gg v_s$  și  $s_g > s_l > s_s$  privind entropia ca pe o măsură a

dezordinii. În continuare avem :  $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{s-g} \cong \frac{s_g - s_s}{v_g} > \frac{s_g - s_l}{v_g} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{l-g}$ .

\*

8. Entalpia diferențială a unui sistem cu un număr variabil de particule, se scrie

$$dG = Vdp - SdT + \mu dN$$

Dacă sistemul este și unicomponent,  $G(p, T, N) = N \cdot \mu(p, T) \Rightarrow dG = Nd\mu + \mu dN$ .

Se obține :  $Nd\mu = -SdT + Vdp$  sau echivalent,  $d\mu = -sdT + vdp$  în care  $s = \frac{S}{N}$  și  $v = \frac{V}{N}$ .

Echilibrul fazelor presupune egalizarea parametrilor intensivi:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad \text{sau} \quad d\mu_1(p, T) = d\mu_2(p, T).$$

Obținem :  $-s_1dT + v_1dp = -s_2dT + v_2dp$  sau echivalent  $\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$ .

Saltul entropiei specifice fiind corelat cu căldura molară a tranziției  $\lambda$  prin relația:

$$\lambda = T(s_2 - s_1)$$

Rezultă, în final  $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$ .

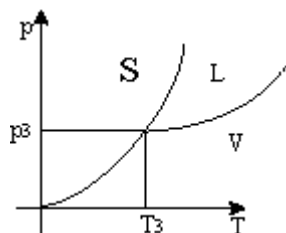
\*

9. Se pleacă de la ecuația Clapeyron :  $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$ . În cadrul ipotezelor de lucru ale problemei  $v_{gaz} \gg v_{lichid}$  și  $v_{gaz} = \frac{RT}{p}$ . Se obține  $\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{R} \frac{dT}{T}$  care integrată, conduce la :

$$p \sim \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right).$$

\*

10.



În punctul triplu, ecuațiile trebuie să fie satisfăcute simultan. Rezultă din calcul,  $T_3 = 143,9K$ .

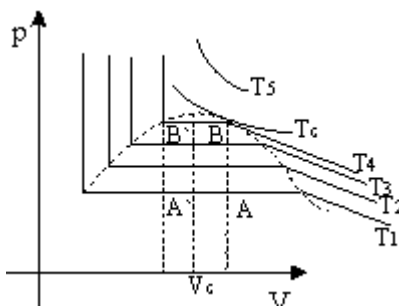
\*

11. Se folosește ecuația Clapeyron  $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_f - v_i)}$  unde  $\lambda$  este căldura latentă molară iar  $v_i$  și  $v_f$  volumele molare ale fazelor inițială și finală. Considerând vaporii de amoniac gaz ideal,  $pV=RT$  și prin neglijarea volumelor lichidului și solidului în comparație cu volumul vaporilor, se obține :  $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_p}{RT^2}$ . din care, rezultă :  $\ln p = -\frac{\lambda_s}{RT} + const.$  și  $\ln p = -\frac{\lambda_p}{RT} + const.$

\*

12.

a)



În partea stângă a diagramei pe curba prezentată curbat fluidul este în stare lichidă, iar în partea dreaptă în stare de vapori, astfel că pe măsură ce ne deplasăm pe orizontală spre dreapta, constatăm o creștere procentuală a vaporilor pusă pe seama descreșterii procentuale a lichidului față de cantitatea de lichid inițială. Tubul fiind sigilat, încălzirea fluidului este izocoră și așa cum rezultă din figură, odată cu deplasarea pe verticala AB (pentru care  $V \geq V_c$ ) de la A către B –pe măsura creșterii temperaturii raportul lichid/vapori scade până când în B ( $T = T_4$ ) fluidul s-a transformat în totalitate în vapori. Ca urmare, pe măsura creșterii temperaturii, meniscul în tub scade, dispărând în fundul tubului.

b) Considerând în zona  $V \ll V_c$  izocora A'B' deplasarea din A' spre B' însoțită de creșterea temperaturii, determină creșterea raportului lichid/vapori până în punctul B' când sistemul se găsește în întregime în stare lichidă. În tub, meniscul crește până când dispare în vârf.

c) În cazul când  $V = V_c$  prin deplasarea de jos în sus pe această izocoră, raportul lichid/vaporii rămâne finit până la atingerea temperaturii critice  $T_c$  peste care fluidul există doar sub formă gazoasă. Prin creștere temperaturii spre temperatura critică, meniscul rămâne în tub și dispare numai la atingerea temperaturii critice.

\*

13. Se consideră ecuația Clapeyron pentru  $t \rightarrow 0K$ . Se obține:  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \rightarrow 0$  ceea ce pune în evidență o pantă orizontală.

\*

14. Se folosește ecuația Clapeyron  $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T_0 \left( \frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)}$  în care  $\frac{l}{\rho} = \frac{V}{n} = v$ .

Prin integrare, se obține  $\Delta p = p - p_0 = \frac{\lambda}{T_0 \left( \frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)} \Delta T$

\*

15. În ipoteza liniarității, fluxurile termodinamice se scriu  $J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j$  astfel că pentru

diferențiala  $d\gamma_s$  a sursei de entropie se obține  $d\gamma_s = d\left(\sum_{i=1}^n J_i X_i\right) = \sum_{i=1}^n J_i dX_i + \sum_{i=1}^n X_i dJ_i = d_x \gamma_s + d_J \gamma_s$ .

Putem observa că  $d_x \gamma_s = \sum_{i,k} L_{ik} X_k dX_i = \sum_{i,k} X_{ik} d(L_{ik} X_i) = d_J \gamma_s = \frac{1}{2} d\gamma_s$  sau echivalent,

$2d_x \gamma_s = d\gamma_s$ . Considerăm, pentru simplificarea calculului  $n=3$ . Pentru ca forma Pfaff  $d\gamma_3 = 2(j_1 dx_1 + j_2 dx_2 + j_3 dx_3)$  să fie olonomă, adică să admită un factor integrant  $\frac{1}{2} \lambda(x_1, x_2, x_3)$

trebuie ca:  $\lambda(x_1, x_2, x_3) d\gamma_3 = d\Phi(x_1, x_2, x_3) = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \Phi}{\partial X_i} dX_i$ . Rezultă  $\frac{\partial \Phi}{\partial X_i} = \lambda J_i; (i = 1, 2, 3)$ . Prin

egalarea derivatelor mixte de ordinul doi ale funcției  $\Phi$  pentru orice pereche de indici  $i \neq j$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) se obțin relațiile  $\frac{\partial}{\partial X_i} (\lambda J_j) = \frac{\partial}{\partial X_j} (\lambda J_i); (i \neq j)$ . Eliminând  $\lambda$  între aceste trei relații,

rezultă condiția necesară de oloonomie a formei  $d\gamma_3$ :

$$J_1 \left( \frac{\partial J_3}{\partial X_2} - \frac{\partial J_2}{\partial X_3} \right) + J_2 \left( \frac{\partial J_1}{\partial X_3} - \frac{\partial J_3}{\partial X_1} \right) + J_3 \left( \frac{\partial J_2}{\partial X_1} - \frac{\partial J_1}{\partial X_2} \right) = 0$$

Cum  $\frac{\partial J_i}{\partial X_j} = L_{ij}$  și  $\frac{\partial J_j}{\partial X_i} = L_{ji}$  ultima relație este identic satisfăcută dacă sunt îndeplinite condițiile lui Onsager  $l_{ij} = l_{ji}$ .

\*

16. a). În acest caz sursa de entropie capătă forma:  $\gamma_s = \vec{J}_Q \nabla \left( \frac{1}{T} \right)$  iar ecuația fenomenologică, se scrie:  $\vec{J} = L_Q \nabla \left( \frac{1}{T} \right)$ .

b). Avem  $\rho \frac{du}{dt} = \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \vec{J}_Q$ , în care  $u$  este energia internă a unității de volum, iar  $c_v$  este căldura masică la volum constant.

Producția de entropie  $\int_V v_s dV = \int_V \vec{J}_Q \nabla \left( \frac{1}{T} \right) dV = \int_V L_Q \left[ \nabla \frac{1}{T} \right]^2 dV$  va fi minimă dacă în baza principiului variațional,  $\delta \left\{ L_Q \int_V \left( \nabla \frac{1}{T} \right)^2 dV \right\} = 0$ . soluția acestei probleme variaționale rezultă din

rezolvarea ecuației lui Euler:  $\nabla \left( \nabla \frac{1}{T} \right) = \nabla \frac{\vec{J}_Q}{L_Q} = 0$ . Rezultă  $\nabla \vec{J}_Q = 0$  ceea ce arată că în starea

staționară – așa cum de altfel era de așteptat – avem  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ .

c). Păstrăm notațiile din problema 15,  $d_x \gamma_s = \sum J_i dX_i$  și  $d_J \gamma_s = \sum X_i dJ_i$ , unde s-a stabilit relația  $d_x \gamma_s = d_J \gamma_s = \frac{1}{2} d\gamma_s$ . Această relație se păstrează și pentru producția totală de entropie. notăm cu  $\Omega$  suprafața de separație a subsistemelor și observăm că

$$\frac{\partial_x}{\partial t} \left( \frac{d_i S}{dt} \right) = \int_{\Omega} \vec{J}_Q \left( \nabla \frac{1}{T} \right) dV = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{T} \right) \vec{J}_Q d\Omega - \int_V \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \right) \nabla \vec{J}_Q dV.$$

Întrucât temperatura se menține constantă pe suprafața de separație  $\Omega$ , prima integrală se anulează. Se obține:  $\frac{\partial_x}{\partial t} \left( \frac{d_i S}{dt} \right) = - \int_V \frac{\rho c_v}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 dV \leq 0$  relație evidentă, ținând seama că  $c_v > 0$ .

Întrucât  $\frac{\partial_x}{\partial t} \left( \frac{d_i S}{dt} \right) = \frac{\partial_J}{\partial t} \left( \frac{d_i S}{dt} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{d_i S}{dt} \right)$ , rezultă că  $\frac{\partial P}{\partial t} \leq 0$ . Semnul de egalitate descrie regimul staționar.

\*