

ELEMENTE DE TERMODINAMICA

Prof.univ.dr.fiz. MIHAELA A. GHELMEZ (DUMITRU)

2.1 Notiuni fundamentale

Termodinamica are ca obiect studiul fenomenelor termice la scara macroscopica. Notiunile de baza ale termodinamicii sunt cele de: sistem termodinamic, stare a sistemului termodinamic, marimi care determină starea, etc.

Sistemul termodinamic este orice portiune din univers, care conține un corp, un ansamblu de corpuși, sau un cimp de radiatii. Orice sistem poate fi alcătuit din subsisteme.

Starea unui sistem termodinamic cuprinde totalitatea proprietăților sale la un moment dat, exprimate prin marimi independente, cu valori numerice bine definite. Starea este descrisă de un grup de parametri. Acest grup este complet dacă stările a două sisteme termodinamice identice, descrise de aceleasi valori ale parametrilor, nu pot fi distinse una de alta prin experiente efectuate la scara macroscopică.

Parametrii pot fi clasificați, de exemplu, în:

-externi (exprimă dependența față de sistemele înconjurate), cum ar fi volumul V , intensitatea unui cimp exterior (gravitic, electric, magnetic etc.).

-interni (marimi care depind de proprietățile interne ale sistemelor), cum ar fi presiunea și temperatura, densitatea, polarizarea electrică.

Starea de echilibru termodinamic este starea în care proprietățile sistemului nu variază în timp (ceea ce presupune că și condițiile exterioare să fie constante în timp).

Proces termodinamic (transformare) - reprezintă orice schimbare a stării unui sistem termodinamic. Un proces termodinamic este cvasistatic, dacă sistemul trece de la o stare de echilibru initială la o stare de echilibru finală, parcursind o serie de stări de echilibru; dacă procesul poate fi parcurs și

in sens contrar, prin aceleasi stari de echilibru, atunci el se numeste reversibil. Procesele reversibile nu sunt realizabile in natura, dar pot fi approximate la limita prin transformari reale.

Lucrul mecanic

Fie parametrii a_1, a_2, \dots, a_n , independenti si A_1, A_2, \dots, A_n fortele generalizate. Atunci, prin definitie, lucrul mecanic elementar se scrie:

$$dL = \sum_{j=1}^n A_j da_j \quad (2.1)$$

Lucrul mecanic intr-o transformare finita se determina efectuand integrala curbilinie din expresia (2.1):

$$L_{12} = \int_1^2 \sum_{j=1}^n A_j da_j \quad (2.2)$$

Observatii:

1. In general, aceasta integrala depinde de drum.
2. Lucrul mecanic este o mărime de proces.
3. Daca $L > 0$, atunci sistemul efectueaza lucru mecanic si, invers, daca $L < 0$, atunci el primeste lucru mecanic din exterior.
4. Daca sistemul este supus simultan la mai multe forte, atunci lucrul mecanic elementar este suma lucrurilor efectuate de fiecare forta in parte.

Exemplu: Lucrul mecanic al presiunii la variația volumului Consideram un sistem termodanic constituit dintr-un fluid de volum V (fig. 2.1). Daca din exterior se exercita forțe normale la elementul de suprafața ds :

$$dF = p ds \quad (2.3)$$

p fiind presiunea, constanta in toate punctele suprafetei, atunci suprafata isi schimba putin forma.

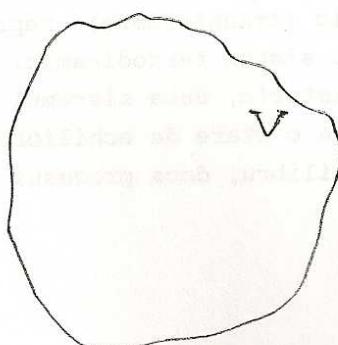


Fig. 2.1

Fie $d\ell$ deplasarea unui element de suprafață, de-a lungul normalei. Atunci lucrul mecanic efectuat de forță este $-pd\ell$. Lucrul mecanic datorat deplasării tuturor elementelor de suprafață se obține integrând expresia aceasta pe toată suprafața fluidului:

$$dL = - \int p \, ds \, d\ell = - p \int ds \, d\ell \quad (2.4)$$

sau

$$dL = - p \, dV \quad (2.5)$$

2.2 Postulatele termodinamicii

a) Principiul general al termodinamicii sau primul postulat. Acest principiu reprezintă rezultatul unui mare număr de constatări experimentale privind sensul de evoluție spre echilibru al sistemelor termodinamice izolate și se enunță astfel:

Un sistem termodinamic izolat ajunge în totdeauna, după un interval de timp, la echilibru și nu poate ieși de la sine din această stare.

E exprimă ireversibilitatea proceselor termodinamice și este aplicabil doar la un sistem finit.

Observații:

1. Întrucât Universul este infinit, acest principiu nu îl se poate aplica; deci ideea "mortii termice" a Universului nu este valabilă.

2. Postulatul enunțat nu precizează timpul în care se produce evoluția sistemului. În termodinamica proceselor reversibile face o descriere atemporală a fenomenelor, ceea ce constituie o limitare a acesteia.

b) Principiul zero al termodinamicii sau al doilea postulat. Acest principiu este corelat cu alte proprietăți ale echilibrului termodinamic, permitând introducerea temperaturii empirice ca parametru de stare specific al termodinamicii.

Se consideră trei sisteme termodinamice α , β și γ situate într-o incintă adiabatică, α și γ separate printr-un perete adiabatic. Ceilalți pereti sunt peretii diatermani. Se spune despre învelișul care înconjoară un

sistem și îl separă de exterior că este "adiabatic" dacă, presupunând sistemul în stare de echilibru termodinamic, această stare nu își poate schimba decât efectuind lucru mecanic de către forțele care acționează din exterior. Un înveliș care nu este adiabatic se numește diaterman.

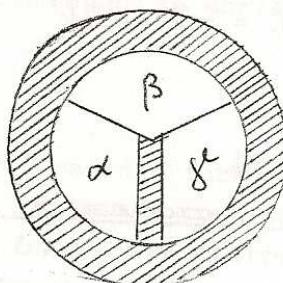


Fig. 2.2

Conform principiului general al termodinamicii, după un anumit timp cele trei sisteme ajung la echilibru termic, astfel încât:

$$\sum_{\alpha} E = \sum_{\beta}$$

$$\sum_{\beta} E = \sum_{\gamma}$$

Acum, dacă se înlocuiește peretele adiabatic $\alpha - \gamma$ printr-un perete diaterman, starea acestora rămîne neschimbată, deci :

$$\sum_{\alpha} E = \sum_{\gamma}$$

Deci

$$\sum_{\alpha} E = \sum_{\beta}, \quad \sum_{\beta} E = \sum_{\gamma} \Rightarrow \sum_{\alpha} E = \sum_{\gamma}$$

Așadar, relația de echilibru termic este transițivă. Tranzițivitatea este o proprietate generală a relației de echilibru termic dintre stări.

Principiul zero permite definirea temperaturii ca o mărime fizică măsurabilă.

Toate stările de echilibru ale unor sisteme termodinamice arbitrar pot fi dispuse într-o multime nenumăribilă de clase de echivalentă disjuncte (multimi izoterme), fiecareia asociindu-se în mod unic valoarea unei mărimi

măsurate practic (de exemplu, presiunea p).

Există deci un parametru de stare numit "temperatură empirică", care este un parametru intensiv și ia aceeași valoare pentru toate stările de echilibru ale unei multimi izoterme.

Pentru a măsura temperatura empirică trebuie ales corpul termometric, proprietatea termometrică, o valoare de referință (o stare cît mai bine reproductibilă) și forma funcției de dependență între temperatură și mărimea măsurată efectiv.

Se cunosc mai multe scări de temperatură: Scara Kelvin:

$$\Theta = 273,16 \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{termometrul cu gaz perfect}) \quad (2.6)$$

unde Θ_0 = punctul triplu al apei = 273,16.

Scara Rankine:

$$\Theta_0 = \frac{9}{5} \cdot 273,16 \cdot R = 491,688 R$$

Scara Celsius:

$$\Theta_C = \Theta_K - 273,15 \quad (2.7)$$

$$\Theta_0 = 0,01^\circ C ; 1^\circ C = 1 K$$

Scara Fahrenheit:

$$\Theta_F = \Theta_R - 459,67 R \quad (2.8)$$

$$\Theta_F = \frac{9}{5} \Theta_C = 32 \quad (2.9)$$

$$1^\circ F = 1 R$$

Principiul zero se mai poate enunța astfel, ținând seama de temperatura empirică:

"La echilibru, starea unui sistem termodinamic este determinată de cei n parametri externi, a_1, a_2, \dots, a_n și de temperatură".

2.3 Principiile termodinamicii

2.3.1 Principiul întării al termodinamicii

"Pentru un sistem închis într-un înveliș adiabatic, lucrul mecanic efectuat într-o transformare depinde numai de starea inițială și starea finală a sistemului."

Atunci există o funcție U , depinzând numai de starea sistemului, numită energie internă, astfel încât:

$$L_{12} = U_2 - U_1 \quad (2.10)$$

Energia internă este definită pînă la o constantă aditivă arbitrară.

Observație: Dacă transformarea $1 \rightarrow 2$ este ciclică, rezultă că:

$$L_{12} = 0 \quad (2.11)$$

Sub formă diferențială, principiul întării se scrie:

$$dU = \partial L \quad (2.12)$$

ceea ce arată că expresia lucrului mecanic nu este, în general, diferențială totală exactă, ea depinzând de drumul parcurs de sistem în cursul evoluției sale.

Cantitatea de căldură

Dacă sistemul nu este închis în înveliș adiabatic, atunci se introduce mărimea definită prin:

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + L_{12} \quad (2.13)$$

numită cantitatea de căldură schimbată de sistem cu mediul exterior ($Q > 0$ primită, iar $Q < 0$ cedată).

Schimbul de căldură constituie o formă de interacție între sistem și mediu.

Observații:

1. Cantitatea de căldură este o mărime de proces.
2. Formularea generală a principiului întării - (2.13) se scrie sub formă diferențială:

$$dU = \partial Q - \partial L \quad (2.14)$$

sau

$$dU = \delta Q + \sum_k A_k \cdot da_k \quad (2.15)$$

Ecuatiile caracteristice ale unui sistem termodynamic

Aceste ecuații sunt:

1. Ecuatiile termice de stare, care sunt în ecuații

de forma:

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T) \quad (2.16)$$

2. Ecuatia calorica de stare:

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T) \quad (2.17)$$

Capacități calorice și călduri latente

Din relația (2.15) rezultă:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial Q}{\partial a_i} \right)_{T, a_j \neq a_i} da_i, \quad i \neq j \quad (2.18)$$

sau

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, a_j \neq a_i} da_i - \sum_i A_i(T, a_i) da_i \quad (2.19)$$

Cu ajutorul acestor relații se pot defini:

- capacitatele calorice la parametrii externi constanti:

$$c_{a_i} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{a_i} \quad (2.20)$$

care reprezintă căldurile schimbate de sistem cu exteriorul, pentru o variație a temperaturii sistemului egală cu unitatea, la parametrii externi constanti:

- capacitatele latente:

$$\lambda_{a_i} = \left(\frac{\partial Q}{\partial a_i} \right)_{T, a_j \neq a_i} \quad (2.21)$$

care reprezintă căldurile schimbate de sistem cu exteriorul, pentru o variație egală cu unitatea a parametrului extern a_i ,

la temperatură constantă și parametrii $a_j \neq a_i$ constanți.

Astfel:

$$dQ = c_{a_i} dT + \sum_i \lambda_{a_i} da_i \quad (2.22)$$

Ceea ce reprezintă o formă Pfaff de ordinul întâi. Se observă că:

$$c_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} \quad (2.23)$$

$$\lambda_{a_i} = -A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, a_j \neq a_i} \quad (2.24)$$

Se poate defini capacitatea calorică a sistemului sub forma generală:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (2.25)$$

și deci:

$$C = c_{a_i} + \sum_i \lambda_{a_i} \frac{da_i}{dT} \quad (2.26)$$

Procese termodinamice politrope cu sistăme

Numim procese termodinamice fundamentale acele procese în care o mărime termodinamică și păstrează valoarea constantă. Astfel de procese sunt:

- procese politrope (capacități calorice constante);
- procese izocore (volum constant);
- procese izobare (presiune constantă).

In calitate de sistem termodinamic vom utiliza gazul ideal:

Din ecuația primului principiu al termodinamicii rezultă:

$$C = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT} \quad (2.27)$$

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.28)$$

Impărțind aceste două relații se obține:

$$\frac{C_p - C_V}{C_p + C_V} = \left(\frac{dT}{dV}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \quad (2.29)$$

$$dT = \frac{C_p - C_V}{C_p + C_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (2.30)$$

unde

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (2.31)$$

Din aceste ultime relații rezultă ecuația proceselor politrope:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + n \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0 \quad (2.32)$$

unde

$$n = \frac{C_p - C_V}{C_p + C_V} \quad (2.33)$$

reprezintă indicele politropic. Tinând seama de ecuația Clausius-Clapeyron pentru gazul perfect ($pV = RT$), rezultă ecuația proceselor politrope:

$$pV^n = ct. \quad (2.34)$$

Dacă:

$$\frac{dT}{dV} = 0, \quad C = 0; \quad n = \frac{C_p}{C_V} = \gamma \quad (\text{Fig.2.3}) \quad (2.35)$$

procesul se numește adiabatic. Ecuația devine:

$$pV^\gamma = ct. \quad \text{sau} \quad T V^{\gamma-1} = ct. \quad (2.36)$$

(ecuația lui Poisson)

Se observă că:

$$dL = dU \quad (2.37)$$

$$L_{12} = U_{12}$$

Dacă $dT = 0, \quad C = \infty, \quad n = 1$ procesul este izoterm, iar ecuația politropă devine:

$$pV = ct. \quad (\text{Fig.2.3}) \quad (2.38)$$

Se observă că:

$$dU = 0 ; \quad dQ = dL$$

(2.39)

$$L_{12} = R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

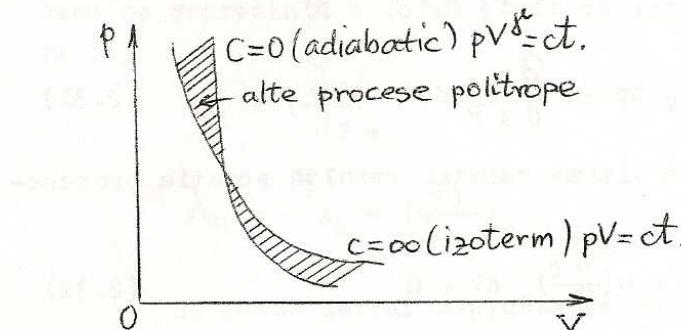


Fig. 2.3

Procese izocore:

$$V = c.t., \quad C = C_V, \quad n = \infty$$

$$dL = -p \, dV = 0 \quad (2.40)$$

$$dU = dQ$$

$$Q_{12} = C_V(T_2 - T_1)$$

Procese izobare:

$$p = c.t., \quad C = C_p, \quad n = 0$$

$$dU = dQ + dL \quad (2.41)$$

$$Q_{12} = C_p(T_2 - T_1) ; \quad L_{12} = p(V_2 - V_1)$$

2.3.2. Principiul al II-lea al termodinamicii

Acest principiu introduce o nouă funcție de stare - entropia, care în sistemele izolate nu se modifică în timpul proceselor evasistatice reversibile, dar crește prin valori pozitive în cursul proceselor nestatice ireversibile.

Principiul întâi arată posibilitatea transformării lucrului mecanic în căldură, fără a specifica în ce condiții (deci ar putea fi realizat un perpetuum mobile de spăta a II-a - mașină termică monotermă). Principiul al II-lea arată deosebirea fundamentală între lucru mecanic și căldură:

lucrul mecanic poate determina variația oricărei forme de energie, căldura determină doar variația energiei interne U a sistemului.

O formă a principiului al II-lea ar putea fi:

$$Q \geq L, \quad L \rightarrow Q \quad (2.42)$$

Mișcarea ordonată poate fi transformată integral în mișcare dezordonată, dar invers nu, fiind necesar un mecanism compensator.

Principiul al II-lea al termodinamicii a fost introdus de către fizicianul francez Sadi Carnot (1753-1823), pornind de la necesitatea îmbunătățirii randamentului mașinilor termice.

El se poate enunța astfel:

"In vecinătatea unei stări arbitrară a unui sistem termic omogen există stări inaccesibile printr-un proces, cvasistatic, reversibil și adiabatic."

Au fost formulate și alte enunțuri ale acestui principiu. Noi vom da aici o formulare matematică generală a principiului al doilea al termodinamicii pentru procesele reversibile.

Se poate defini o funcție de stare S numită entropie prin relația:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.43)$$

Se constată că în cursul transformărilor adiabatice reversibile entropia nu variază.

Conform relației (2.22), căldura este o formă Pfaff de ordinul întâi. Ea are un caracter olonom. De aici rezultă că dQ admite factori integranți, conform relației (2.43). Entropia și temperatura definite prin această relație sunt absolute, deoarece definirea lor nu necesită utilizarea unor proprietăți termometrice, iar alegerea factorului integrant permite stabilirea unei scări a temperaturilor absolute. Principalele proprietăți ale entropiei (absolute) sunt: entropia este o mărime de stare aditivă, conservativă în procesele izentrope; este definită pînă la o constantă arbitrară; în cazul proceselor ciclice, variația entropiei

este zero:

$$\oint dS = 0 \quad (2.44)$$

Se poate considera S un parametru de tip coordonată generalizată pentru procesul de transmisie a căldurii.

Ecuatia (2.43) constituie expresia cantitativă a principiului al doilea al termodinamicii pentru procesele cvasistatiche reversibile, iar ecuația (2.44), numită egalitatea lui Clausius, constituie expresia matematică a principiului al doilea al termodinamicii pentru procesele ciclice.

Expresiile matematice ale principiului întâi și al doilea al termodinamicii pot fi reunite într-o singură ecuație:

$$T dS = dU - \delta L \quad (2.45)$$

numită ecuația fundamentală a termodinamicii pentru procesele cvasistatiche reversibile.

Pentru $Q = 0$ s-ar putea defini temperatura $T = 0$ (dar $\Theta = 0$ -adică temperatura empirică de zero grade-nu se poate defini, deoarece proprietatea respectivă nu poate fi zero, ea fiind un parametru intern). Principiul al III-lea va arăta că temperatura $T = 0$ nu este accesibilă experimental.

In cazul transformărilor ciclice ireversibile se poate scrie inegalitatea lui Clausius:

$$\oint \frac{dQ_i}{T} < 0 \quad (2.46)$$

sau

$$\int_{\sigma_2}^{\sigma_1} \frac{dQ_i}{T} = S(\sigma_1) - S(\sigma_2) \quad (2.47)$$

ceea ce constituie principiul al II-lea pentru procesele ireversibile.

In acest caz se poate scrie:

$$T dS \geq dU - \delta L \quad (2.48)$$

sau

$$dS \geq 0 \quad (2.49)$$

Principiul al III-lea al termodinamicii

In numeroase situații se observă că principiile I și al II-lea sunt insuficiente, trebuind formulat un nou principiu:

1.- De exemplu, principiul al III-lea fixează valoarea constantei entropice, care rezultă din calculul expresiei:

$$S = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{dQ}{T},$$

σ_1 fiind aleasă arbitrar.

2.- Din expresia randamentului unui ciclu Carnot reversibil:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

ar rezulta că ar putea exista un perpetuum mobile de spătă a II-a, pentru $T_2 = 0$.

Principiul al II-lea interzice construirea acestuia, dar nu și atingerea temperaturii de zero absolut.

Experiența arată însă că atingerea temperaturii de zero absolut este imposibilă, acesta fiind conținutul principiului al III-lea al termodinamicii.

El a fost formulat în 1906 de către Nernst, teorema lui Nernst fiind:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S) = S - S_0 = 0$$

Aceasta s-a obținut prin generalizarea observațiilor experimentale asupra comportării substanelor la temperaturi foarte joase.

Deci, la zero absolut $S = S_0 = \text{const.}$, S_0 fiind o constantă care nu depinde de parametrii de stare.

"La zero absolut, entropia oricărui sistem termodinamic are o valoare constantă" (enunțul teoremei lui Nernst)

Formularea Nernst - Planck a principiului al III-lea al termodinamicii:

"In cazul sistemelor omogene condensate, entropia

tinde către o valoare limită nulă, cind temperatura tinde către zero absolut".

$$(S_0 = 0) \quad \text{sau}$$

"Izoterma de zero absolut coincide cu adiabata de zero".

Observații:

1. Numai sistemele omogene aflate la echilibru se pot găsi la zero absolut.

2. În cazul gazelor perfecte sau reale, ecuațiile de stare ale acestora își pierd valabilitatea la zero absolut (deci principiul al treilea este limitat la sistemele condensate).

3. La $T \rightarrow 0K$, coeficienții termici: $\alpha, \gamma \rightarrow 0$, iar coeficienții calorici: $C_V, C_p \rightarrow 0$.

4. Dacă se analizează un ciclu Carnot care conține și izoterma de zero pentru care :

$$\Delta S = \Delta S_{12} = \frac{Q}{T}$$

se observă că, întrucât $Q \neq 0$, $T \neq 0$ și $\Delta S = 0$ pe întreg ciclul, se obține un rezultat absurd, deci temperatura de zero absolut este inaccesibilă.