

CAP. V. TERMODINAMICĂ

Termodinamica studiază proprietățile cele mai generale ale sistemelor fizice macroscopice și legile lor de evoluție, ținând seama de toate formele de mișcare și în mod deosebit de cea termică. *Mișcarea termică* este mișcarea la care participă un număr foarte mare de constituenți (particule, atomi, molecule, ioni) adică un număr de ordinul numărului lui Avogadro, $N_A = 6,023 \cdot 10^{26}$ molecule/kmol; este haotică, spontană și eternă.

Termodinamica are două părți:

- a) termodinamica fenomenologică: generalizează rezultatele obținute din analiza observațiilor și experimentelor efectuate asupra sistemelor macroscopice;
- b) termodinamica statistică: pornește de la considerații microscopice și folosește metode statistice ajungând la descrierea sistemelor macroscopice.

V.1. Concepte fundamentale

1) *Sistemul termodinamic* este o porțiune finită din Univers, formată dintr-un număr foarte mare de particule, care se comportă ca un tot unitar în interacțiile cu alte sisteme. Exemple: un gaz aflat într-un corp de pompă, un cristal, corpul uman, o colectivitate de oameni, o planetă. Sistemul termodinamic este delimitat de alte sisteme printr-o suprafață imaginată sau reală, numită înveliș. Sistemele din afara acestei suprafețe formează *mediul exterior* sau *sistemul înconjurător* al sistemului studiat.

Un sistem termodinamic este studiat în *referențialul centrului său de masă*, iar energia lui totală se numește *energie internă* U . Deosebim:

- sistem izolat - nu schimbă cu exteriorul nici energie, nici substanță (particule);
- sistem închis - schimbă energie cu exteriorul, dar nu schimbă particule;
- sistem deschis - schimbă cu exteriorul atât energie, cât și particule.

În interacțiunea dintre sisteme *schimbul de energie* are loc prin *două forme*: lucru mecanic (L) și căldură (Q). Un sistem este izolat adiabatic dacă învelișul său nu permite schimbul de căldură cu exteriorul.

2) *Starea termodinamică* (starea sistemului termodinamic) este ansamblul proprietăților sistemului la un moment dat.

3) *Parametrii termodinamici* (*parametrii de stare*) sunt mărimi fizice (măsurabile experimental) care descriu proprietățile sistemului termodinamic (exemple: presiunea, volumul, temperatura, alungirea specifică, energia internă, polarizația etc.). Pentru caracterizarea stării sistemului termodinamic se alege un număr de *parametri de stare independenți* care să formeze un *grup complet*, adică stările a două sisteme termodinamice descrise de aceleași valori ale parametrilor de stare din grup să nu poată fi distinse prin experiențe macroscopice.

Clasificarea parametrilor termodinamici

a) în funcție de dependența lor de numărul de particule (N):

- *extensivi* - proporționali cu N ; exemple: masa, volumul, energia internă, entropia.

Observație: acești parametri au proprietatea de a fi aditivi.

- *intensivi* - nu depind de N ; exemple: temperatura, presiunea, intensitatea câmpului electric.

a) în funcție de dependența lor de poziția corpurilor înconjurătoare:

- *externi (de poziție)* - determinați numai de poziția corpurilor care delimitează sistemul; exemple: volumul (V), aria suprafeței libere (A^*) a unui lichid;

- *interni (de forță)* - determinați de poziția corpurilor înconjurătoare și de distribuția în spațiu a particulelor sistemului; exemple: presiunea (p), coeficientul de tensiune superficială (σ) al unui lichid.

Observație: Orice parametru extern (notat a_i) are drept corespondent unul intern (notat A_i); ei se numesc *parametri conjugați*.

Un *sistem termodinamic simplu* este sistemul descris de o singură pereche de parametri conjugați, de exemplu: volumul și presiunea.

4) *Starea staționară* este starea în care parametrii termodinamici sunt constanți în timp. *Starea de echilibru termodinamic* este acea stare *staționară* în care nu există *nici un fel de flux* (nici un transfer al vreunei mărimi fizice).

5) *Procesul termodinamic* reprezintă orice modificare a stării unui sistem termodinamic; procesul trebuie raportat la o stare inițială (notată 1) și la una finală (notată 2).

Clasificarea proceselor termodinamice

a) după mărimea variației relative a parametrilor de stare:

- *infinitesimale (locale)* - în care variația relativă a parametrilor de stare este foarte mică;
- *finite* - în care cel puțin un parametru de stare are o variație relativă mare.

b) după natura stărilor intermediare [dintre (1) și (2)]:

- *cvasistatice* - în care parametrii de stare variază *foarte lent* astfel încât sistemul termodinamic evoluează *numai prin stări de echilibru termodinamic*; acestea sunt procese ideale;

- *nestatice* - formate din stări de neechilibru; procesele reale sunt nestatice.

c) după legătura dintre procesul direct $1 \rightarrow 2$ și cel invers $2 \rightarrow 1$:

- *reversibil* - proces care poate fi inversat pas cu pas, sistemul termodinamic trecând din starea 2 în starea 1 *prin aceleași stări intermediare* ca și procesul direct $1 \rightarrow 2$; evident, un astfel de proces trebuie să fie cvasistatic.

- *ireversibil* - proces care nu poate fi inversat astfel încât stările intermediare să fie aceleași ca în procesul direct; procesele reale sunt ireversibile.

d) după legătura dintre starea inițială și cea finală:

- *ciclic* - în care starea finală coincide cu starea inițială;
- *neciclic* - în caz contrar.

6) Mărimi (funcții) de stare și mărimi (funcții) de proces

Fie F o mărime termodinamică oarecare.

a) Dacă variația ei ΔF între două stări arbitrare (1) și (2) nu depinde de stările intermediare (nu depinde de drum), ci numai de stările inițială și finală atunci F se numește *mărime (funcție) de stare*:

$$\Delta F_S = F_2 - F_1 = \int_{(1)}^{(2)} dF_S \quad (\text{V.1})$$

În acest caz dF_S este diferențială totală exactă:

$$dF_S = \left(\frac{\partial F_S}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F_S}{\partial y} \right)_x dy \quad (\text{V.2})$$

cu proprietatea:
$$\frac{\partial^2 F_S}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F_S}{\partial y \partial x} \quad (\text{V.3})$$

Într-un proces ciclic, o astfel de mărime îndeplinește condiția:

$$\oint_{\Gamma} dF_S = 0 \quad (\text{V.4})$$

unde Γ este conturul ciclului. *Exemple*: energia internă U , entropia S .

b) Dacă valoarea F_{12} a mărimii F între două stări (1) și (2) depinde de stările intermediare mărimea F_p se numește *mărime (funcție) de proces*, iar dF_p nu este diferențială totală exactă și se notează $\bar{d}F_p$. Sunt valabile relațiile:

$$F_{12} = \int_{(1)}^{(2)} \bar{d}F_p \quad (\text{V.5})$$

și
$$\oint_{\Gamma} \bar{d}F_p \neq 0 \quad (\text{V.6})$$

Exemple: lucrul mecanic L , căldura Q .

V. 2. Principiile termodinamicii

V.2.1. Principiul general al termodinamicii (postulatul I)

Dacă un sistem termodinamic este perturbat la un moment dat și apoi izolat adiabatic atunci, după încetarea perturbației, sistemul evoluează spontan (de la sine), întotdeauna, către o stare de echilibru termodinamic. Timpul după care se atinge această stare se numește *timp de relaxare*. Un sistem termodinamic nu poate părăsi starea de echilibru astfel atinsă fără a se produce o intervenție exterioară (o nouă perturbație). *Observație:* acest principiu este analog cu principiul inerției din mecanica clasică.

V.2.2. Principiul zero al termodinamicii (postulatul II)

a) Enunțuri

- **Pentru un sistem termodinamic aflat în echilibru termodinamic există un parametru de stare numit temperatură care, împreună cu parametri externi, determină complet starea de echilibru termodinamic.**

- **Echilibrul termodinamic are proprietatea de tranzitivitate și anume: dacă două sisteme termodinamice A și B sunt, fiecare, separat, în echilibru termodinamic cu sistemul C, atunci sistemele A și B sunt în echilibru termodinamic.**

Fie sistemele A, B și C din Fig. V.1. Peretele despărțitor dintre A și B este adiabatic (nu permite schimbul de căldură), iar pereții despărțitori dintre A și C, respectiv dintre B și C sunt diatermi (permit schimbul de căldură) (Fig. V.1a). Astfel sistemele A și B sunt în echilibru termodinamic cu sistemul C. Când peretele dintre sistemele A și B devine diaterm (Fig. V.1b), se constată că parametrii acestor sisteme nu se modifică, deci A și B sunt în echilibru termodinamic între ele.

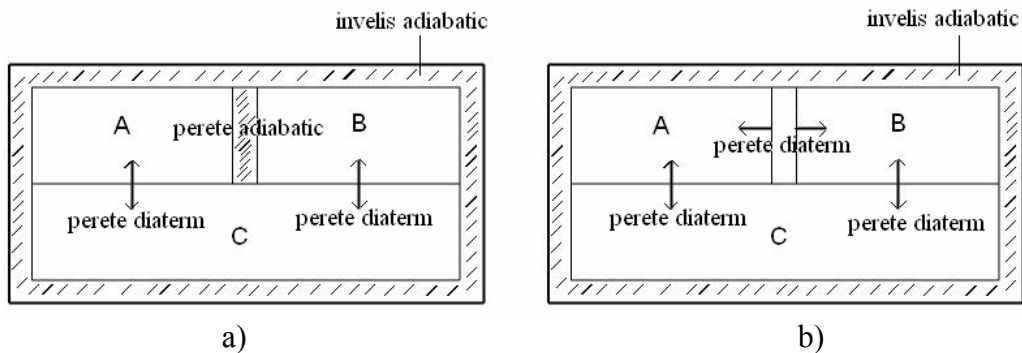


Fig. V. 1. Ilustrarea principiului tranzitivității echilibrului termodinamic.

b) Temperatura empirică θ

Dacă mai multe stări de echilibru ale sistemului A, notate $S_{A11}, S_{A21}, S_{A31}, \dots, S_{An1}$, sunt în echilibru termic cu o stare a sistemului B, notată S_{B1} , atunci stările S_{Ai1} ($i = 1, 2, \dots, n$) sunt în echilibru termic între ele și formează o *submulțime izotermă* $\{S_{Aij}\}$ a stărilor sistemului A. Fiecărei submulțimi de acest fel i se asociază un număr numit *temperatură empirică* θ care are aceeași valoare pentru toate elementele (stările) submulțimii.

Măsurarea temperaturii empirice

Se numește *corp termometric* sau *termometru* un sistem termodinamic aflat în echilibru termodinamic cu toate elementele unei submulțimi izoterme.

Mărimea termometrică M_T este o mărime fizică asociată unei proprietăți măsurabile a corpului termometric, proprietate care variază cu temperatura în mod semnificativ și reproductibil. *Exemple:* volumul, presiunea, rezistența electrică. Se alege o mărime termometrică care variază cât mai simplu (adică *liniar*) cu temperatura: $\theta(M_T) = cM_T$, unde c este o constantă și o izotermă de referință: $\theta_0 = \theta(M_{T,0}) = cM_{T,0}$; rezultă:

$$\theta(M_T) = \frac{\theta_0}{M_{T,0}} \cdot M_T \quad (\text{V.7})$$

Scara Celsius: un grad Celsius este a suta parte din intervalul de temperatură cuprins între punctul de îngheț al apei pure ($\theta_1 = 0$) și cel de fierbere ($\theta_2 = 100$) la presiune atmosferică normală.

Scara Kelvin: temperatura de referință este temperatura punctului triplu al apei (stare în care se află la echilibru apă, gheață, vapori de apă) adică $T_r = 273,16$ K ($\theta_r = 0,01^\circ\text{C}$).

Între temperaturile din cele două scări există relația:

$$T (\text{K}) = \theta (^\circ\text{C}) + 273,15 \quad (\text{V.8})$$

c) Sisteme ergodice. Ecuații de stare

Sistemele termodinamice aflate în echilibru termodinamic care verifică principiul zero al termodinamicii se numesc *sisteme ergodice*.

Conform principiului zero toți parametri interni (de forță) A_i sunt funcții de parametrii externi (de poziție) a_i și de temperatură T :

$$A_i = A_i(a_i, T) \quad (\text{V.9})$$

Ecuațiile de tipul (V.9) se numesc *ecuații termice de stare* (stabilesc legătura dintre parametrii de stare). Pentru un sistem termodinamic simplu (p = presiunea, V = volumul) ecuația termică de stare este: $p = p(V, T)$.

Ecuațiile termice de stare se completează, pentru descrierea completă a sistemului, cu *ecuația calorică de stare* care reprezintă dependența energiei interne a sistemului termodinamic de parametrii externi și de temperatură:

$$U = U(a_i, T) \quad (\text{V.10})$$

Dacă parametrii externi sunt constanți, rezultă din ecuațiile (V.9) și (V.10) că *parametrii interni depind numai de energia internă (proprietate esențială a sistemelor ergodice)*:

$$A_i = A_i(U) \quad (\text{V.11})$$

V.2.3. Energia internă, lucrul mecanic, căldura

Energia internă U este o funcție de stare care reprezintă energia totală a unui sistem termodinamic măsurată în referențialul centrului de masă. Ea cuprinde energia corespunzătoare tuturor formelor de mișcare și de interacțiune dintre particulele sistemului adică: energia mișcării de translație, de rotație a moleculelor, energia de oscilație a atomilor în molecule, energia de mișcare a electronilor în atomi etc.

Lucrul mecanic L

Fie un sistem simplu, de exemplu un gaz aflat într-un cilindru cu piston. La deplasarea elementară dx pistonului, de arie S , în sensul comprimării gazului, forța externă efectuează un lucru mecanic elementar:

$$\bar{d}L_{ext} = F_{ext} dx \cos 0 = p_e S dx = p_e dV \quad (V.12)$$

unde p_e este presiunea exercitată din exterior asupra pistonului (Fig. V.2). Pentru un proces reversibil infinitezimal, considerând că presiunea exercitată de gaz asupra pistonului este $p = p_e$, rezultă lucrul mecanic elementar efectuat de gaz:

$$\bar{d}L = -\bar{d}L_{ext} = -pdV \quad (VI.13)$$

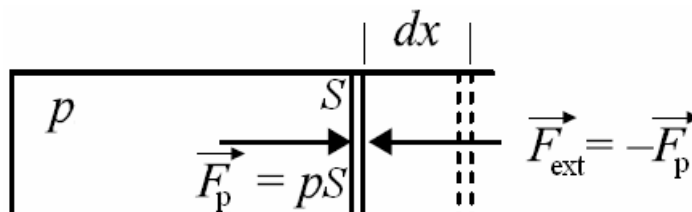


Fig. V. 2. Calculul lucrului mecanic elementar schimbat de un gaz cu mediul exterior.

Pentru un proces reversibil finit:

$$L_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (VI.13')$$

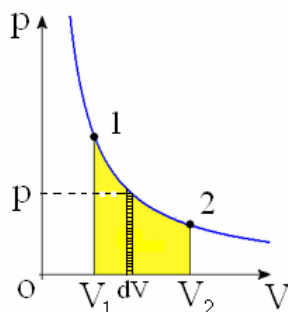


Fig. V. 3. Lucrul mecanic schimbat de un gaz cu mediul exterior într-un proces reversibil finit.

Conform Fig.V.3 și relației (V.13') *modulul lucrului mecanic reprezintă aria cuprinsă sub graficul procesului, între stările (1) și (2), în coordonate (p,V)*. Totodată, rezultă că lucrul mecanic depinde de stările intermediare prin care trece sistemul, deci lucrul mecanic este funcție de proces, iar $\bar{d}L$ nu este diferențială totală exactă. Prin convenție, lucrul mecanic primit de sistemul termodinamic este pozitiv, iar cel efectuat (cedat) este negativ.

În general:
$$\bar{d}L = \sum_{i=1}^n A_i da_i \quad (\text{V.14})$$

Observație: produsele $A_i da_i$ sunt formate cu parametrii conjugați, de exemplu: $-pdV$ sau $-\sigma dA^*$.

Lucrul mecanic (L) este o formă a schimbului de energie dintre sistemele termodinamice în cazul în care variază parametrii de poziție (externi), deci lucrul mecanic implică o mișcare ordonată sau macroscopică a constituenților sistemului.

Căldura (Q) este o formă a schimbului de energie dintre sistemele termodinamice fără variația parametrilor de poziție (externi). Acest schimb se face prin contact direct între corpuri (conducție, convecție) sau prin intermediul radiațiilor electromagnetice (radiația termică). **Căldura implică o mișcare dezordonată sau microscopică a constituenților sistemului.** Prin convenție, căldura primită de sistemul termodinamic este pozitivă, iar cea cedată este negativă.

Observație: Deși lucrul mecanic și căldura au dimensiuni de energie (deci se măsoară în Jouli) ele *nu sunt forme de energie*, ci forme ale schimbului de energie dintre sistemele termodinamice.

V. 2. 4. Principiul I al termodinamicii

V.2.4.1. Enunțuri

a) **Energia internă a unui sistem termodinamic este o funcție de stare, adică variația ei între două stări de echilibru nu depinde de stările intermediare prin care trece sistemul** (Fig.V.4).

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (\text{V.15})$$

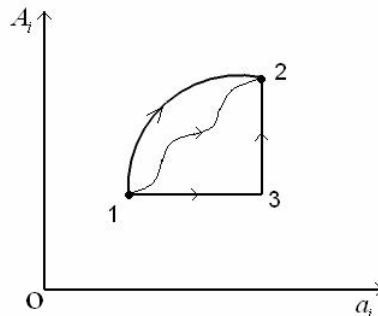


Fig. V. 4. Variația energiei interne a unui sistem termodinamic nu depinde de stările intermediare.

b) **Variația energiei interne a unui sistem termodinamic între două stări de echilibru este egală cu suma algebrică dintre lucrul mecanic și căldura schimbate de sistem cu exteriorul.** Acest enunț exprimă legea transformării și conservării energiei în procesele termodinamice.

Pentru un proces termodinamic elementar (infinitesimal):

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}L \quad (\text{V.16})$$

Pentru un proces termodinamic finit:

$$\Delta U = Q + L \quad (\text{V.16'})$$

c) Pentru un proces ciclic $\Delta U = 0$ și, conform relației (V.16'): $Q = -L$. Rezultă că $L < 0$ implică $Q > 0$. *Interpretare:* Un sistem termodinamic nu poate efectua în mod ciclic lucru mecanic dacă nu primește căldură. Un dispozitiv care ar realiza aceasta se numește perpetuum mobile de speța I. Așadar, un alt enunț pentru principiul I este:

Nu se poate construi un perpetuum mobile de speța I.

V.2.4.2. Cazuri particulare

1. sistem izolat mecanic (nu schimbă lucru mecanic cu exteriorul): $\bar{d}L = 0 \Rightarrow dU = \bar{d}Q$ și

$\Delta U = \int_{(1)}^{(2)} \bar{d}Q = Q_{12}$; căldura depinde aici numai de stările inițială și finală, dar nu înseamnă că devine funcție de stare.

2. sistem izolat adiabatic (nu schimbă căldură cu exteriorul): $\bar{d}Q = 0 \Rightarrow dU = \bar{d}L$ și

$\Delta U = \int_{(1)}^{(2)} \bar{d}L = L_{12}$; lucrul mecanic depinde aici numai de stările inițială și finală, dar nu înseamnă că devine funcție de stare.

V.2.4.3. Aplicații ale principiului I al termodinamicii

A. Coeficienți calorici

1) Capacitatea calorică (C) se definește prin:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\bar{d}Q}{dT} \quad (\text{V.17})$$

și se măsoară în J/K.

2) Căldura molară (C_μ) se definește prin:

$$C_{\mu} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\nu} \cdot \frac{Q}{\Delta T} \right) = \frac{1}{\nu} \frac{\bar{d}Q}{dT} \quad (\text{V.18})$$

și se măsoară în J/(kmol·K); ν este cantitatea de substanță (“numărul de moli”); $\nu = m / \mu$ (m este masa gazului, iar μ este masa molară).

3) Căldura specifică (c) se definește prin:

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{\Delta T} \right) = \frac{1}{m} \cdot \frac{\bar{d}Q}{dT} \quad (\text{V.19})$$

și se măsoară în J/(kg·K).

Relații între coeficienții calorici:

$$C = \nu C_{\mu} = m c ; \quad C_{\mu} = \mu c \quad (\text{V.20})$$

Expresia generală a capacității calorice

Din relația (IV.16) rezultă: $\bar{d}Q = dU - \bar{d}L$; dar: $U = U(T, a_i)$, deci:

$$dU = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T da_i + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT, \text{ iar } \bar{d}L = \sum_{i=1}^n A_i da_i ; \text{ rezultă:}$$

$$\bar{d}Q = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i \right] da_i + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT \quad (\text{V.21})$$

Din relațiile (V.17) și (V.21) obținem:

$$C = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i \right] \frac{da_i}{dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} \quad (\text{V.22})$$

Deosebim următoarele situații:

a) parametrul extern a_i constant (de exemplu: volumul); atunci: $da_i = 0$ și obținem capacitatea calorică la a_i constant:

$$C_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} \text{ și, ca exemplu: } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{V.23, 24})$$

b) parametrul intern A_i constant (de exemplu: presiunea); obținem capacitatea calorică la A_i constant:

$$C_{A_i} = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i \right] \left(\frac{da_i}{dT} \right)_{A_i} + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} \quad (\text{V.25})$$

Din (V.23) și (V.25) rezultă relația dintre capacitatea calorică la A_i constant și cea de la a_i constant:

$$C_{A_i} = C_{a_i} + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i \right] \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{A_i} \quad (\text{V.26})$$

Caz particular: pentru un sistem simplu $a_i = V$ și $A_i = -p$; obținem:

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{V.27})$$

Pentru gaz ideal:

$$pV = \nu RT \quad (\text{ecuația termică de stare}) \quad (\text{V.28})$$

și energia internă nu depinde de volum (legea Joule):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (\text{V.29})$$

Din (V.28) rezultă: $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\nu R}{p}$, unde R este constanta gazelor ideale.

Înlocuind în (VII.27) obținem relația Robert Mayer (trei forme):

$$C_p = C_V + \nu R; \quad C_{\mu,p} = C_{\mu,V} + R; \quad c_p = c_V + \frac{R}{\mu} \quad (\text{V.30})$$

c) temperatură constantă ($dT = 0$):

$$\bar{d}Q = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i \right] da_i = \sum_{i=1}^n \lambda_{a_i} da_i \quad (\text{V.31})$$

unde $\lambda_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T - A_i$ se numește *căldura latentă asociată parametrului de poziție a_i* și

reprezintă căldura schimbată de sistem cu exteriorul la temperatură constantă, pentru o variație egală cu unitatea a parametrului a_i ; această căldură este specifică transformărilor de

fază. Dacă $\lambda_{a_i} = 0$ rezultă: $A_i = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T$, adică parametrul de forță A_i este determinat, la temperatură constantă, de modificarea energiei interne în raport cu parametrul de poziție conjugat, a_i .

B. Procese politrope

Procesul politrop este caracterizat prin capacitate calorică constantă: $C = \frac{\bar{d}Q}{dT} =$ constantă. Ecuația procesului politrop la gazul ideal se deduce pornind de la principiul I al termodinamicii (V.16) în care $\bar{d}Q = CdT$, $\bar{d}L = -pdV$, iar:

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dV + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dT = C_V dT$ [din relațiile (V.24) și (V.29)]; obținem: $C_V dT = CdT - pdV$ din care:

$$dT = \frac{pdV}{C - C_V} \quad (\text{V.32})$$

Diferențiem ecuația termică de stare (VII.28) și folosim relația R. Mayer; rezultă: $pdV + Vdp = \nu RdT = (C_p - C_V)dT$ din care:

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{C_p - C_V} \quad (\text{V.33})$$

Din relațiile (V.32) și (V.33) rezultă, după calcule simple:

$$Vdp(C - C_V) + pdV(C - C_p) = 0 \quad (\text{V.34})$$

Cu notația:

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V} = \text{indice politropic} \quad (\text{V.35})$$

ecuația (V.34) se pune sub forma: $n \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}$ și se integrează; rezultă ecuația procesului politrop în coordonate (p, V) :

$$pV^n = \text{const.} \quad (\text{V.36})$$

Din această ecuație, folosind și ecuația termică de stare (V.28), obținem ecuația procesului politrop în coordonate (T,V) : $TV^{n-1} = const.$ și în coordonate (p,T) : $Tp^{\frac{1}{n}-1} = const.$

Cazuri particulare (Fig.V.5):

- proces izoterm ($T = const.$): $C_{izot.} \rightarrow \infty$; $n = 1$; $pV = const.$
- proces izobar ($p = const.$): $C = C_p$; $n = 0$; $T/V = const.$
- proces izocor ($V = const.$): $C = C_V$; $n \rightarrow \infty$; $T/p = const.$
- proces adiabatic ($Q = 0$): $C_{ad} = 0$; $n = C_p / C_V = \gamma > 1$ (γ este exponentul adiabatic);

$$pV^\gamma = const.; TV^{\gamma-1} = const.; Tp^{\frac{1}{\gamma}-1} = const.$$

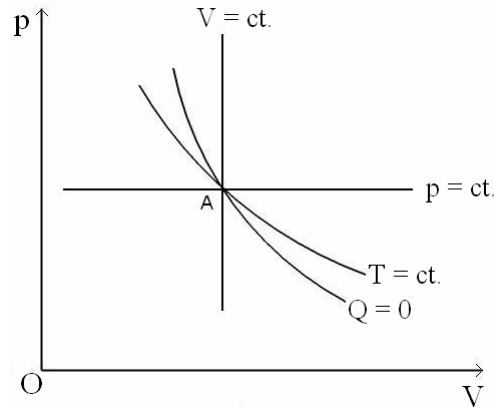


Fig. V. 5. Procese politrope particulare ale gazului ideal.

În aplicații, ne interesează pentru aceste procese mărimile: ΔU (variația energiei interne), L (lucrul mecanic) și Q (căldura).

Integrând relația $dU = C_V dT$ [din (V.24)] obținem:

$$U = C_V T + U_0 \quad (V.37)$$

unde U_0 este energia internă în starea de referință și:

$$\Delta U = C_V \Delta T \text{ (aceeași pentru toate procesele menționate)} \quad (V.37')$$

Pentru procesul izoterm: $\Delta U = 0$ și $Q = -L$;

$$L_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (V.38)$$

Pentru procesul izobar:

$$L_{12} = -p(V_2 - V_1) = p(V_1 - V_2) = \nu R(T_1 - T_2) \quad (V.39)$$

$$\text{și} \quad Q_p = C_p (T_2 - T_1) \quad (\text{V.39'})$$

Pentru procesul izocor:

$$L_{12} = 0 \quad \text{și} \quad Q_V = C_V (T_2 - T_1) \quad (\text{V.40})$$

Pentru procesul adiabatic:

$$Q_{12} = 0 \quad \text{și} \quad L_{12} = \Delta U = C_V (T_2 - T_1) \quad (\text{V.41})$$

V. 2. 5. Principiul al doilea al termodinamicii

constituie una din cele mai importante legi din fizica sistemelor macroscopice. S-a pornit de la *generalizarea datelor experimentale* legate de transformarea căldurii în lucru mecanic, deci de la *funcționarea mașinilor termice*. Prin acest principiu se introduce o mărime de stare numită *entropie* a cărei variație indică sensul evoluției unui sistem termodinamic izolat adiabatic în cadrul proceselor naturale, procese care sunt ireversibile.

V.2.5.1. Transformarea căldurii în lucru mecanic. Ciclul Carnot

Într-o transformare ciclică, potrivit principiului I al termodinamicii, $L = - Q$, dar transformarea căldurii în lucru mecanic nu este echivalentă cu transformarea lucrului mecanic în căldură. Lucrul mecanic, fiind legat de mișcarea ordonată a constituenților sistemului, se poate transforma integral în căldură. Căldura, care se realizează prin mișcarea dezordonată a constituenților, nu se poate transforma integral în lucru mecanic, fiind necesar un proces compensator. Acest proces compensator necesită o căldură auxiliară numită căldură de compensație Q_c^* . Căldura primită de sistem este egală cu suma dintre modulul lucrului mecanic efectuat și căldura de compensație (modulul căldurii cedate): $Q_{abs.} = |L| + Q_c^*$; cum $Q_c^* > 0$ rezultă: $|L| < Q_{abs.}$.

Mașina termică este un dispozitiv care primește căldură și efectuează lucru mecanic astfel că randamentul ei este egal cu raportul dintre lucrul mecanic efectuat și căldura primită:

$$\eta = \frac{|L|}{Q_{abs.}} = \frac{|L|}{|L| + Q_c^*} < 1 \quad \text{sau} \quad \eta = 1 - \frac{|Q_{ced.}|}{Q_{abs.}} \quad (\text{V.42})$$

Mașina termică funcționează după o transformare ciclică care, teoretic, este reversibilă. Ciclul care modelează această transformare este *ciclul Carnot*, format din două izoterme și două adiabate (Fig.V.6), folosind ca agent termic (substanță de lucru) un gaz ideal.

Dacă într-o reprezentare (p, V) ciclul este parcurs în sensul acelor de ceasornic (12341) sistemul funcționează ca mașină termică (motor termic), adică primește căldură și

furnizează lucru mecanic. Dacă ciclul este parcurs invers (ciclu Carnot inversat) sistemul funcționează ca mașină frigorifică, adică primește (consumă) lucru mecanic și cedează căldură.

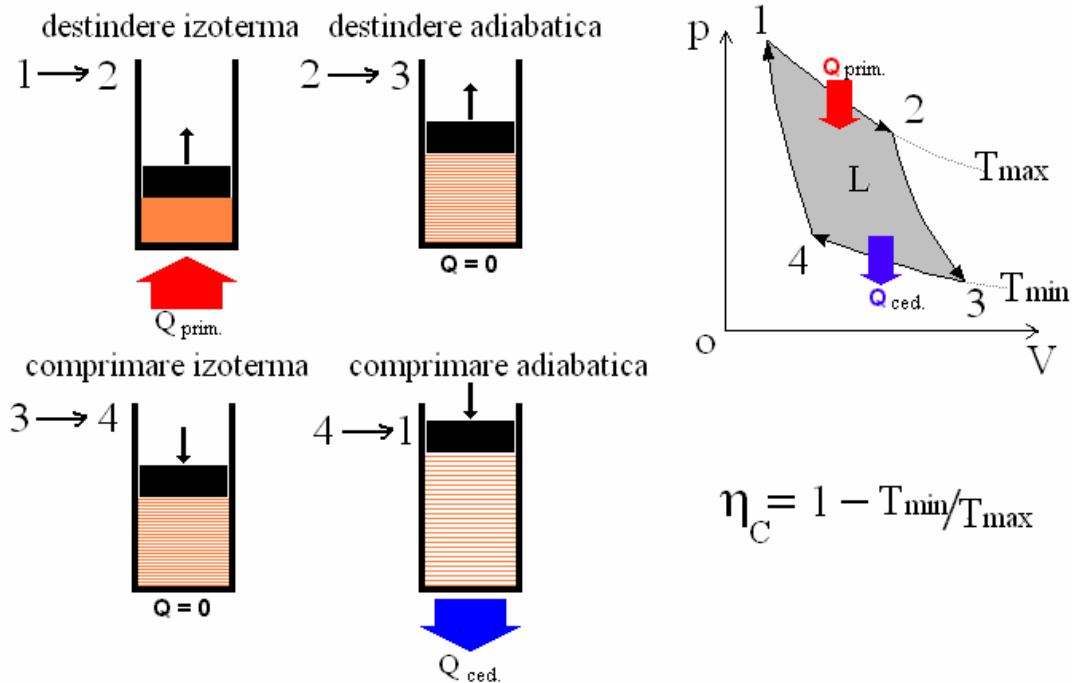


Fig. V. 6. Ciclul Carnot.

Notații: $Q_1 = Q_{abs.}$ este căldura primită de agentul termic de la sursa caldă, în procesul izoterm $1 \rightarrow 2$; $Q_1 > 0$. $Q_2 = Q_{ced.} = Q_c^*$ este căldura cedată de agentul termic sursei reci, în procesul izoterm $3 \rightarrow 4$; $Q_2 < 0$. Rezultă: $Q_{abs} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ și $Q_{ced} = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$; $|Q_{ced}| = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$; $Q_{23} = 0$; $Q_{41} = 0$. Dar: $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ și $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$; prin împărțire obținem: $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$; înlocuind în formula (VII.42) rezultă randamentul ciclului Carnot:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad (V.43)$$

Teorema I a lui Carnot: *Randamentul ciclului Carnot nu depinde de natura agentului termic, cu numai de temperaturile extreme între care are loc procesul ciclic.*
 T_{\max} este temperatura sursei calde, iar T_{\min} este temperatura sursei reci.

Consecințe ale teoremei I Carnot

a) Egalitatea Clausius

Din relațiile (V.42) și (V.43) rezultă:

$$1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{abs}} = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}, \text{ apoi: } \frac{Q_{abs}}{T_{max}} = \frac{|Q_{ced}|}{T_{min}} \quad (\text{V.44})$$

din care:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (\text{V.45})$$

Relația (V.45) se numește *egalitatea Clausius*, iar raportul $\frac{Q}{T}$ se numește *căldură redusă*.

Egalitatea Clausius afirmă că: **Într-un ciclu Carnot reversibil suma căldurilor reduse este nulă.**

Pentru un ciclu Carnot elementar (cu arie infinitezimală) egalitatea Clausius (V.45) se scrie:

$$\frac{\bar{d}Q^{rev}}{T} = 0 \quad (\text{V.45'})$$

Observație: Deoarece orice proces ciclic poate fi descompus într-un număr foarte mare de cicluri Carnot elementare egalitatea Clausius se va generaliza pentru orice ciclu reversibil.

b) Dacă $T_{max} = T_{min}$ rezultă $\eta_C = 0$, adică ***o mașină termică nu poate efectua lucru mecanic primind căldură de la o singură sursă.*** Această afirmație reprezintă una din formulările principiului al II-lea al termodinamicii, folosită îndeosebi în tehnică.

c) Din relația (V.43) observăm că randamentul ciclului Carnot crește dacă mărim temperatura maximă sau dacă micșorăm temperatura minimă. Prin calcul direct se arată că:

$$\left| \frac{\partial \eta_C}{\partial T_{min}} \right| > \frac{\partial \eta_C}{\partial T_{max}}, \text{ deci influența scăderii temperaturii minime este mai mare decât cea a creșterii temperaturii maxime.}$$

V.2.5.2. Formulări ale principiului II al termodinamicii

A. Formularea Thomson (Kelvin)

Nu este posibil un proces ciclic reversibil în decursul căruia să fie transformată în lucru mecanic căldura primită de la o singură sursă de căldură.

Într-o transformare ciclică monotermă sistemul nu poate efectua lucru mecanic:

$$L_{ciclu\ monoterm} \geq 0 \quad (\text{V.46})$$

O mașină care ar produce lucru mecanic primind căldură de la o singură sursă se numește *perpetuum mobile de speța a II-a*. Așadar, ***nu există perpetuum mobile de speța a II-a***.

B. Formularea Clausius

Căldura nu trece spontan (de la sine) de la un corp cu temperatură dată la unul cu temperatură mai ridicată.

Observație: Totuși căldura poate fi transferată de la un corp rece la unul cald, dar *consumând lucru mecanic* (mașina frigorifică), deci în urma unei intervenții exterioare, nu de la sine.

C. Formularea Carathèodory (cea mai generală)

În vecinătatea unei stări de echilibru termodinamic există stări de echilibru care nu pot fi atinse printr-o transformare adiabatică reversibilă pornind dintr-o stare inițială aleasă arbitrar (principiul inaccesibilității adiabatice).

V.2.5.3. Entropia (S)

Pentru a caracteriza trecerea între două stări oarecare de pe două adiabate (trecere care nu poate avea loc prin variația căldurii, Fig.V.7a) Clausius a introdus o funcție de stare numită **entropie**.

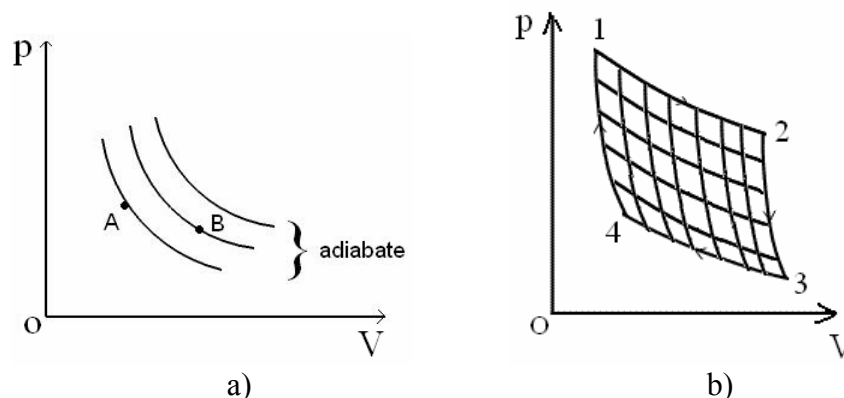


Fig. V. 7. a) Familie de adiabate; b) Proces ciclic reversibil divizat în cicluri Carnot elementare.

a) Entropia în procese reversibile

Fie un proces ciclic reversibil oarecare pe care îl divizăm într-un număr foarte mare (N) de cicluri Carnot elementare (Fig.V.7b). Pentru fiecare dintre acestea este valabilă egalitatea Carnot sub forma (V.45')

$$\left(\frac{\bar{d}Q}{T} \right)_i = 0 \quad \text{cu } i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{V.47})$$

Prin însumare obținem:

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{\bar{d}Q^{rev}}{T} \right)_i = 0 \quad (\text{V.48})$$

Micșorăm foarte mult ciclurile Carnot elementare astfel încât suma de mai sus să se transforme în integrală. Obținem egalitatea Clausius pentru un ciclu reversibil oarecare:

$$\oint_{\Gamma} \frac{\bar{d}Q^{rev}}{T} = 0 \quad (\text{V.49})$$

unde Γ este conturul ciclului. Conform relației (V.49) funcția $\frac{\bar{d}Q^{rev}}{T}$ este o diferențială totală exactă și a fost interpretată ca reprezentând variația elementară dS a entropiei:

$$\frac{\bar{d}Q^{rev}}{T} = dS. \quad (\text{V.50})$$

Relația (V.50) este **definiția entropiei**. Din ultimele două relații rezultă:

$$\oint_{\Gamma} dS = 0. \quad (\text{V.51})$$

Concluzie: Entropia S este o funcție de stare pentru un sistem termodinamic și are proprietatea că variația ei elementară dS la trecerea reversibilă a sistemului între două stări de echilibru foarte apropiate este egală cu căldura elementară redusă.

Unitatea de măsură a entropiei este J/K.

b) *Proprietățile entropiei*

- Entropia este funcție de stare, deci într-un proces ciclic reversibil variația entropiei este nulă [relația (V.51)].
- Entropia poate fi definită numai până la o constantă aditivă arbitrară, deci se poate calcula numai variația ei:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\bar{d}Q^{rev}}{T}. \quad (\text{V.52})$$

- Entropia este o mărime aditivă:

$$dS = \sum_{i=1}^N dS_i \quad \text{și} \quad \Delta S = \sum_{i=1}^N \Delta S_i. \quad (\text{V.53})$$

- Într-un proces adiabatic reversibil entropia este constantă (proces izoentropic).

$$\bar{d}Q_{ad}^{rev} = 0 \Rightarrow dS_{ad} = 0 \Rightarrow S_{ad} = \text{const.} \quad (\text{V.54})$$

V.2.5.4. Procese ireversibile

a) Inegalitatea Clausius

Fie un sistem termodinamic B care descrie *un ciclu Carnot ireversibil* între temperaturile T_1, T_2 și un alt sistem termodinamic B' care descrie *un ciclu Carnot reversibil* între *aceleași temperaturi*. Căldurile schimbate de sistemul termodinamic total B + B' cu cele două surse de căldură (sursa caldă și sursa rece) sunt: $Q_I = Q_1^{rev} + Q_1^{irev}$ și $Q_{II} = Q_2^{rev} + Q_2^{irev}$. Se dimensionează sistemul B' astfel încât $Q_{II} = 0$. În acest caz procesul ciclic ireversibil descris de sistemul B devine monoterm, deci: $L_{ciclu} > 0$ (conform formulării Thomson) și $Q_I = -L_{ciclu} < 0$. Obținem:

$$Q_I = Q_1^{rev} + Q_1^{irev} < 0 \quad \text{și} \quad Q_{II} = Q_2^{rev} + Q_2^{irev} = 0. \quad (\text{V.55'; 55''})$$

Înmulțim relația (V.55') cu $\frac{1}{T_1}$, relația (V.55'') cu $\frac{1}{T_2}$, adunăm rezultatele și ținem seama de egalitatea Clausius (V.45) - valabilă pentru procese reversibile. Rezultă *inegalitatea Clausius*:

$$\frac{Q_1^{irev}}{T_1} + \frac{Q_2^{irev}}{T_2} < 0. \quad (\text{V.56})$$

Într-un ciclu Carnot ireversibil suma căldurilor reduse este negativă.

Pentru un ciclu ireversibil oarecare inegalitatea Clausius are forma:

$$\oint_{\Gamma} \frac{\bar{d}Q^{irev}}{T} < 0, \quad (\text{V.57})$$

unde Γ este conturul ciclului.

b) Teorema a II-a a lui Carnot

În procesele reale, procese care sunt ireversibile, pentru transformarea căldurii în lucru mecanic este necesar un proces compensator care acționează asupra mediului exterior astfel încât căldura de compensație în procesul ciclic ireversibil este mai mare decât cea din procesul ciclic reversibil: $Q_{c, irev}^* > Q_{c, rev}^*$ ceea ce implică:

$$\eta_c^{irev} < \eta_c^{rev} \quad (\text{V.58})$$

Relația (V.58) reprezintă teorema a II-a a lui Carnot: **Randamentul unui ciclu Carnot ireversibil este mai mic decât cel al unui ciclu Carnot reversibil, ambele cicluri desfășurându-se între aceleași temperaturi extreme.**

c) *Entropia în procese ireversibile*

Fie un proces ciclic ireversibil 121 (Fig.V.8) format din procesul ireversibil $1 \rightarrow 2$ și procesul reversibil $2 \rightarrow 1$. Aplicăm inegalitatea Clausius (V.57):

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{\bar{d}Q^{irev}}{T} + \int_{(2)}^{(1)} \frac{\bar{d}Q^{rev}}{T} < 0 \quad (V.59)$$

Dar, conform relației (V.52):

$$\int_{(2)}^{(1)} \frac{\bar{d}Q^{rev}}{T} = S_1 - S_2 \quad (V.60)$$

Din ultimele două relații rezultă:

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{\bar{d}Q^{irev}}{T} < S_2 - S_1 \quad (V.61)$$

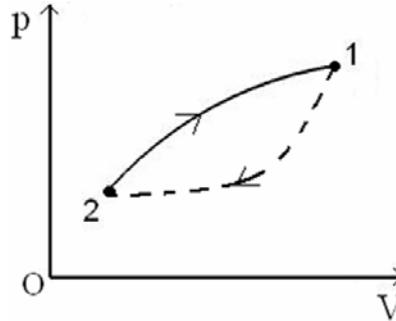


Fig.V. 8. Proces ciclic ireversibil 121 format din procesul ireversibil $1 \rightarrow 2$ și procesul reversibil $2 \rightarrow 1$.

Relația (V.61) poate fi folosită pentru ***aflarea sensului de evoluție*** al unui sistem termodinamic ***în procese ireversibile***. Astfel, pentru un sistem ***izolat adiabatic***: $\bar{d}Q_{ad}^{irev} = 0$ și relația (V.61) devine:

$$(S_2 - S_1)_{ad} > 0 \quad (V.61')$$

Concluzie: Entropia unui sistem termodinamic izolat adiabatic care parcurge un proces ireversibil crește (principiul creșterii entropiei în procese adiabatic ireversibile).

Acum se poate enunța o ***altă formulare*** pentru ***principiul al II-lea al termodinamicii (formularea D)***: ***Într-un sistem termodinamic izolat adiabatic sunt posibile numai procesele care mențin constantă entropia (proces reversibile) sau cele care determină o creștere a acesteia (proces ireversibile).***

$$(\Delta S)_{ad} \geq 0 \quad (V.62)$$

V. 2. 5.5. Relația fundamentală a termodinamicii

a) *procese reversibile, sistem închis*

Reunim expresiile matematice ale principiilor I și II ale termodinamicii [relațiile (V.16) și (V.45')]:

$$TdS = dU - \bar{d}L \quad (\text{V.63})$$

Folosind relația (V.13) [$\bar{d}L = -pdV$] în relația (V.63) obținem *relația fundamentală a termodinamicii pentru sistem simplu, închis, în procese reversibile*:

$$TdS = dU + pdV \quad (\text{V.63'})$$

În aceleași procese, pentru un sistem mai complicat, folosind relația (V.14) pentru lucrul mecanic elementar; rezultă:

$$TdS = dU - \sum_{i=1}^n A_i da_i \quad (\text{V.63''})$$

b) *procese ireversibile, sistem închis*

Pornim de la definiția entropiei (V.50) și de la relația (V.59). Obținem:

$$\frac{\bar{d}Q^{irev}}{T} < dS \quad (\text{V.64})$$

Conform principiului I al termodinamicii, pentru un sistem simplu:

$$\bar{d}Q^{irev} = dU - \bar{d}L = dU + pdV \quad (\text{V.65})$$

Din ultimele două relații rezultă *relația fundamentală a termodinamicii pentru sistem simplu, închis, în procese ireversibile*:

$$TdS > dU + pdV \quad (\text{V.66})$$

În aceleași procese, pentru un sistem mai complicat, folosind relația (V.14) pentru lucrul mecanic elementar, rezultă:

$$TdS > dU - \sum_{i=1}^n A_i da_i \quad (\text{V.66'})$$

Aplicații ale relației fundamentale a termodinamicii

1. Corelația dintre ecuația termică de stare și ecuația calorică de stare pentru un sistem simplu, închis, în procese reversibile

Ecuația termică de stare are forma: $p = p(V, T)$, iar cea calorică are forma: $U = U(V, T)$. Folosim diferențiala energiei interne: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ în relația (V.63'); rezultă:

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (\text{V.67})$$

din care:
$$dS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \cdot \frac{dV}{T} \quad (\text{V.67'})$$

Deoarece $S = S(T, V)$ rezultă:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (\text{V.68})$$

Identificând ultimele două relații obținem:

$$\frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \text{și} \quad \frac{1}{T} \cdot \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (\text{V.69'; 69''})$$

Dar entropia S are proprietatea:
$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \quad (\text{V.70})$$

Derivăm relația (V.69') în raport cu volumul V , relația (V.69'') în raport cu temperatura T și ținem seama de (V.70). Obținem:

$$\frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right) = \frac{1}{T} \cdot \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] - \frac{1}{T^2} \cdot \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \quad (\text{V.71})$$

Și energia internă U are proprietatea:
$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \quad (\text{V.72})$$

Din ultimele două relații rezultă:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (\text{V.73})$$

care reprezintă corelația căutăată. Demonstrați că această relație se verifică pentru gazul ideal.

2. Entropia și variația entropiei pentru gazul ideal

Pentru gazul ideal: $dU = C_V dt$ și $pV = \nu RT$. Din aceste relații și din relația fundamentală a termodinamicii (V.63') rezultă:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad (\text{V.74})$$

Prin integrarea relației (V.74) obținem expresia entropiei gazului ideal în funcție de temperatură și volum, adică $S(T, V)$:

$$S(T, V) = C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0 \quad (\text{V.75})$$

unde S_0 este o constantă, interpretată ca valoarea entropiei în starea de referință.

Din relația (V.75) obținem variația entropiei într-un proces termodinamic finit al gazului ideal:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{V.75}')$$

Pentru a obține expresia entropiei în funcție de temperatură și presiune, adică $S(T, p)$ folosim ecuația termică de stare din care: $V = \frac{\nu RT}{p}$ și, în consecință, $\ln V = \ln(\nu R) + \ln T - \ln p$. Înlocuind în relația (V.75) rezultă:

$$S(T, p) = C_V \ln T + \nu R \ln T - \nu R \ln p + S_0' = C_p \ln T - \nu R \ln p + S_0' \quad (\text{V.76})$$

unde $S_0' = S_0 + \nu R \ln(\nu R)$ este o constantă, interpretată ca valoarea entropiei în starea de referință. S-a folosit relația Robert Mayer (V.30). Variația entropiei, în acest caz, este:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{V.76}')$$

Procedăm analog pentru expresia entropiei în variabilele p și V . Rezultă:

$$S(p, V) = C_V \ln p + C_p \ln V + S_0'' \quad (\text{V.77})$$

unde $S_0'' = \text{constantă}$ este valoarea entropiei în starea de referință. Variația entropiei, în acest caz, este:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{V.77'})$$

V. 2. 5.6. Metodele termodinamicii clasice

a) *metoda proceselor ciclice* constă în aproximarea fenomenului real printr-un proces ciclic reversibil convenabil ales;

b) *metoda funcțiilor caracteristice (metoda Gibbs)*

Se numește *funcție caracteristică* o funcție de stare cu ajutorul căreia se pot obține toate informațiile privind proprietățile termodinamice ale unui sistem; forma ei explicită depinde de alegerea variabilelor. Exemple: energia internă (U), entropia (S), energia liberă (F), entalpia (H) și entalpia liberă (G).

Se numește *potențial termodinamic* o funcție caracteristică a cărei valoare descrește într-un proces ireversibil, atingând un minim în starea finală de echilibru a sistemului. *Observație:* Orice potențial termodinamic este funcție caracteristică, dar reciproca nu este adevărată. De exemplu, dintre funcțiile caracteristice enumerate mai sus **entropia (S) nu este potențial termodinamic.**

1. Energia liberă (F) pentru un sistem simplu, închis, în procese reversibile

Pornim de la relația (VII.63') în care înlocuim TdS din diferențiala produsului TS : $d(TS) = TdS + SdT$. Obținem: $d(TS) - SdT = dU + pdV$ din care, regrupând termenii, rezultă:

$$d(U - TS) = -SdT - pdV \quad (\text{V.78})$$

Definim energia liberă F ca: $F = U - TS$ (V.79)

Din ultimele două relații rezultă: $dF = -SdT - pdV$ (V.80)

Deoarece $F = F(T, V)$ rezultă:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{V.81})$$

Identificând ultimele două relații obținem:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{și} \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (\text{V.82'; 82''})$$

Dar energia liberă F are proprietatea:
$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad (\text{V.83})$$

Derivăm relația (V.82') în raport cu volumul V , relația (V.82'') în raport cu temperatura T și ținem seama de (V.83). Obținem o *relație de tip Maxwell*:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (\text{V.84})$$

2. Entalpia (H) pentru un sistem simplu, închis, în procese reversibile

Pornim de la relația (V.63') în care înlocuim pdV din diferențiala produsului pV : $d(pV) = pdV + Vdp$. Obținem: $TdS = dU + d(pV) - Vdp$ din care, regrupând termenii, rezultă:

$$d(U + pV) = TdS + Vdp \quad (\text{V.85})$$

Definim entalpia H ca:
$$H = U + pV \quad (\text{V.86})$$

Din ultimele două relații rezultă:
$$dH = TdS + Vdp \quad (\text{V.87})$$

Deoarece $H = H(S, p)$ rezultă:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (\text{V.88})$$

Identificând ultimele două relații obținem:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad \text{și} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (\text{V.89'; 89''})$$

Dar entalpia H are proprietatea:
$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} \quad (\text{V.90})$$

Derivăm relația (V.89') în raport cu presiunea p , relația (V.89'') în raport cu entropia S și ținem seama de (V.90). Obținem o *relație de tip Maxwell*:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (\text{V.91})$$

3. Entalpia liberă (G) pentru un sistem simplu, închis, în procese reversibile

Pornim de la relația (V.63') în care înlocuim TdS din $d(TS) = TdS + SdT$ și pdV din $d(pV) = pdV + Vdp$. Obținem: $d(TS) - SdT = dU + d(pV) - Vdp$ din care, regrupând termenii, rezultă:

$$d(U + pV - TS) = -SdT + Vdp \quad (\text{V.92})$$

Definim entalpia liberă G ca: $G = U + pV - TS = H - TS \quad (\text{V.93})$

Din ultimele două relații rezultă: $dG = -SdT + Vdp \quad (\text{V.94})$

Deoarece $G = G(T, p)$ rezultă:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (\text{V.95})$$

Identificând ultimele două relații obținem:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad \text{și} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (\text{V.96'; 96''})$$

Dar entalpia liberă G are proprietatea: $\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \quad (\text{V.97})$

Derivăm relația (V.96') în raport cu presiunea p , relația (V.96'') în raport cu temperatura T și ținem seama de (V.97). Obținem o *relație de tip Maxwell*:

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{V.98})$$

V. 2.6. Principiul al treilea al termodinamicii

Am constatat în paragraful V.2.5.3 că entropia se determină numai până la o constantă aditivă, S_0 , reprezentând entropia în starea de referință. La această constantă se referă *teorema lui Nernst*:

În vecinătatea temperaturii de zero absolut (zero Kelvin) entropia unui sistem termodinamic este constantă.

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S = \text{const.} \quad (\text{V.99})$$

Precizarea valorii acestei constante se află în formularea Planck a principiului al III-lea al termodinamicii:

Entropia unui sistem termodinamic tinde către zero când temperatura termodinamică tinde la zero Kelvin.

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0 \quad (\text{V.100})$$

O altă formulare a acestui principiu este:

Temperatura de zero Kelvin este imposibil de atins printr-un număr finit de procese termodinamice.

Justificare: Fie un sistem termodinamic care evoluează spre zero Kelvin prin transformări adiabatică și izoterme succesive (Fig. VII.9) între două valori, $a_{i,1}$ și $a_{i,2}$, ale parametrului de poziție a_i . Graficul este reprezentat în coordonate (T, S) ; AB, CD etc. sunt izoterme, iar BC, DE etc. sunt adiabate. Se observă că originea O a acestui sistem de axe nu poate fi atinsă, de aici rezultând imposibilitatea obținerii temperaturii de zero Kelvin.

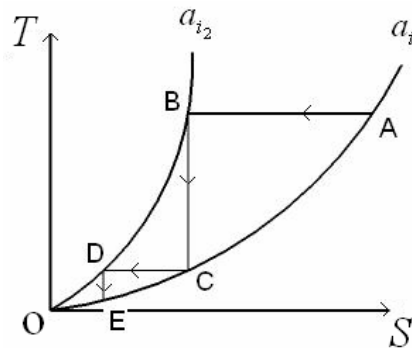


Fig.V. 9. Justificare grafică pentru imposibilitatea obținerii temperaturii de zero Kelvin.

Consecințe ale principiului al III-lea al termodinamicii

a) Capacitățile calorice tind către zero când temperatura termodinamică tinde la zero Kelvin.

$$\lim_{T \rightarrow 0K} C_V = 0 \quad \text{și} \quad \lim_{T \rightarrow 0K} C_p = 0 \quad (\text{V.101})$$

b) Coeficienții termici α și β tind către zero când temperatura termodinamică tinde la zero Kelvin.

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \alpha = 0 \quad \text{și} \quad \lim_{T \rightarrow 0K} \beta = 0 \quad (\text{V.102})$$

Coeficientul de dilatare izobară se definește prin: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, iar coeficientul termic al

presiunii se definește prin: $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$.