

## 2. FENOMENE TERMICE

### 2.1. Noțiuni fundamentale

#### 2.1.1. Starea unui sistem termodinamic. Transformări

În fizică, prin *sistem* se înțelege o porțiune din univers, care conține corpurile supuse studiului. Separarea acestor corpuri de univers se face, în general, mintal. Aceasta nu înseamnă că se poate imagina un sistem considerat izolat de restul lumii. Din contră, interacția dintre sistem și lumea înconjurătoare ocupă un loc foarte important în studiul termodinamicii. Este evident că și între părțile unui sistem dat pot exista *interacții*.

*Sistemul termodinamic* este o porțiune din spațiu de dimensiuni relativ mici, care conține un mare număr de molecule (atomi). *Starea unui sistem* este definită de *totalitatea proprietăților* lui la un moment dat. Definiția, astfel formulată este vagă, deoarece sistemele pot avea un număr foarte mare de proprietăți. Aceste proprietăți au o *natură calitativă* cum este natura chimică a substanțelor care intră în alcătuirea sistemului. Cele mai multe din proprietăți sunt caracterizate prin *mărimi* care, într-o stare dată a sistemului, au valori numerice bine precizate. Dar nu toate mărimile ce caracterizează diferitele proprietăți ale sistemului, au valori independente, ci între aceste mărimi pot exista diferite relații. Astfel, mărimile pot fi împărțite în două clase: unele pot avea valori arbitrare, care sunt alese ca *variabile independente*. Celelalte mărimi se exprimă în funcție de cele din prima clasă. *Valorile mărimilor independente caracterizează complet starea sistemului*. Este evident că împărțirea în clase este arbitrară.

Studiul oricărui sistem termodinamic trebuie să înceapă cu stabilirea variabilelor independente care determină starea sistemului, care se mai numesc și *parametri independenți*. Parametrii independenți formează o mulțime completă dacă două sisteme identice, definite cu acești parametri, nu pot fi deosebite între ele prin nici o experiență

*Starea de echilibru termodinamic* este o stare în care proprietățile sistemului nu variază în timp. O astfel de stare poate exista doar dacă condițiile exterioare ale sistemului nu variază în timp. Acest lucru se poate realiza doar dacă sistemul este închis într-o incintă cu pereți imobili.

Se poate întâmpla ca proprietățile unui sistem să se modifice chiar dacă acesta se află în condiții nemodificate în timp. Experiența arată că în aceste condiții, după un timp oarecare, sistemul ajunge într-o nouă stare de echilibru termodinamic. Această constatare experimentală este formulată sub forma *principiului zero al termodinamicii*.

Stările de echilibru au proprietățile cele mai simple. *Transformarea* este orice schimbare a stării unui sistem. Dacă se studiază transformarea în cursul unui interval de timp de la  $t_1$  la  $t_2$ , ( $t_2 > t_1$ ) starea de la momentul  $t_1$  se numește *stare inițială* iar starea de la momentul  $t_2$  se numește *stare finală*.

Se numește *transformare cvasistatică* transformarea în care toate stările intermediare sunt stări de echilibru. *Transformare reversibilă* este aceea în care șirul de stări poate fi parcurs în ambele sensuri.

În nici o transformare reală stările intermediare nu pot fi stări de echilibru, astfel că transformările reversibile nu sunt realizabile în natură. Dacă intervalul de timp în care sistemul se găsește într-o stare de neechilibru este neglijabil în raport cu intervalul de timp în care sistemul se găsește într-o stare de echilibru, se poate considera că transformarea este cvasistatică și reversibilă. Transformările care nu sunt cvasistatice sau reversibile se numesc *irreversibile* (exemplu: amestecarea a două gaze).

## 2.2. Lucrul mecanic

În termodinamică un rol important îl joacă interacția dintre un sistem și mediul înconjurător. Un tip de interacție este cel datorat existenței unei forțe exercitate asupra sistemului termodinamic. Schimbul de energie într-o astfel de interacție se face prin *lucru mecanic*, definit în cadrul mecanicii ca produsul scalar dintre vectorii forță și cel de poziție al punctului de aplicație al forței.

Sistemele termodinamice prezintă o varietate foarte mare, astfel că trebuie găsită o relație de definiție mai generală. Pentru aceasta parametrii caracteristici ai unui sistem termodinamic se împart în *parametri interni* și *externi*. Se numesc parametri interni acei parametri care descriu proprietățile interne ale sistemului (de exemplu: *presiunea unui gaz*, *polarizarea electrică*, *magnetizarea*), adică mișcarea de ansamblu a componentelor microscopici și distribuția în spațiu a acestora. *Parametrii externi* sunt funcții numai de coor-donatele generalizate ale corpurilor ce formează mediul înconjurător (de exemplu: *volumul*, *intensitățile câmpurilor gravitațional, electric, magnetic etc.*).

Se notează cu  $A_k$  parametri interni și cu  $a_k$  parametri externi, care sunt aleși ca parametri independenți. Dacă starea unui sistem termodinamic este descrisă de  $n$  parametri externi independenți  $a_k$ , iar acțiunile exterioare sistemului prin parametri interni  $A_k$  lucrul mecanic elementar este dat de expresia:

$$d\mathcal{L} = \sum_{k=1}^n A_k da_k. \quad (2.1)$$

Parametrii  $A_k$  se mai numesc și *forțe generalizate* iar  $a_k$  *parametri de poziție*. În transformarea finită de la starea inițială  $i$  la starea finală  $f$  se calculează lucrul mecanic ca integrala expresiei (2.1) de-a lungul curbei ce reprezintă succesiunea de stări din care este formată transformarea, adică:

$$\mathcal{L} = \int_i^f \sum_{k=1}^n A_k da_k. \quad (2.2)$$

Pentru calculul integralei este necesar să se cunoască nu numai stările inițială și finală ci și toate stările intermediare, deoarece rezultatul integrării depinde de drum (succesiunea de stări intermediare).

Se observă că, prin definiție, lucrul mecanic este o mărime care se referă nu la o stare a sistemului, ci la o transformare, fiind un *parametru de proces (de transformare)*. Pentru semnul lucrului mecanic se folosește în cele ce urmează convenția ca *lucrul efectuat de sistemul termodinamic asupra mediului încon-jurător este pozitiv*, iar *lucrul efectuat asupra sistemului termodinamic de me-diul înconjurător este negativ*. Motivația acestei convenții de semn este faptul că într-o mașină termică se urmărește ca sistemul termodinamic să efectueze lucru asupra mediului înconjurător. Dacă  $d\mathcal{L}$  ar fi o diferențială totală exactă ar trebui ca pe un ciclu închis lucrul mecanic să fie nul, ceea ce este o absurditate în raport cu rezultatul experiențelor, conform cărora pe existența lucrului nenul la parcurgerea unui ciclu închis se bazează funcționarea mașinilor termice.

În cele ce urmează sunt prezentate câteva exemple de expresii ale lucrului mecanic elementar.

### 2.2.1. Lucrul mecanic de alungire a unei bare

Se consideră o bară elastică de lungime  $l$ , având un capăt fixat. La celălalt capăt se exercită o forță de tracțiune  $F$  după direcția lungimii barei. Lucrul mecanic elementar la o alungire  $dl$  este:

$$d\mathcal{L} = F \cdot dl. \quad (2.3)$$

### 2.2.2. Lucrul mecanic al presiunii la o variație a volumului

Considerând ca sistem termodinamic un gaz închis într-un vas de volum  $V$ , acesta exercită pe suprafața vasului o presiune  $p = \frac{F}{S}$ . La o deplasare a peretelui vasului cu  $dl$ , adică la o variație a volumului ocupat de gaz cu  $dV = Sdl$ , lucrul efectuat este:

$$d\mathcal{L} = F \cdot dl = p \cdot S \cdot dl = p \cdot dV. \quad (2.4)$$

### 2.2.3. Lucrul mecanic al tensiunii superficiale la variația suprafeței

Se consideră ca sistem termodinamic o porțiune din suprafața unui lichid. Porțiunile înconjurătoare exercită asupra celei considerate o forță, care raportată la unitatea de lungime a curbei care mărginește porțiunea considerată se numește *tensiune superficială* și se notează cu  $\sigma$ . Această forță este tangentă la suprafață și normală la elementul de arc al curbei care mărginește sistemul și este îndreptată spre interiorul sistemului. La o variație cu  $dS$  a ariei suprafeței porțiunii considerate se efectuează un lucru mecanic

$$d\mathcal{L} = \sigma \cdot dS. \quad (2.5)$$

### 2.2.4. Lucrul mecanic de polarizare a unui dielectric

Când o substanță dielectrică este supusă acțiunii unui *câmp electric* exterior de intensitate  $\vec{E}$ , vectorul *inducție electrică*  $\vec{D}$  se scrie:

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.6)$$

unde  $\varepsilon$  este *permitivitatea electrică absolută a dielectricului*,  $\varepsilon_0$  este *permitivitatea electrică absolută a vidului*, iar  $\vec{P}$  este *polarizația electrică* a dielectricului și reprezintă momentul de *dipol electric* al unității de volum de substanță în punctul considerat din dielectric. Vectorul polarizație electrică  $\vec{P}$  reprezintă contribuția la inducția electrică  $\vec{D}$  a dielectricului dată de sarcinile electrice legate și polarizate de vectorul  $\vec{E}$ .

Relația dintre acești vectori se mai scrie și sub forma:

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E}, \quad (2.7)$$

unde

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \vec{E}, \quad (2.8)$$

$\chi_e$  reprezintă *susceptibilitatea electrică a dielectricului*, iar

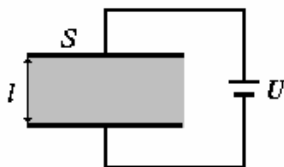
$$\varepsilon_r = 1 + \chi_e. \quad (2.9)$$

În relația (2.9)  $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$  este *permitivitatea electrică relativă a dielectricului*.

*Fenomenele de polarizare electrică* a dielectricilor sunt întotdeauna însoțite de *fenomene termice* și *meccanice*. Fenomenele termice se manifestă prin absorbție sau degajare de căldură în dielectric dacă temperatura rămâne constantă sau prin variația temperaturii dacă

nu se face schimb de căldură (izolare adiabatică). Fenomenele mecanice constă în apariția unor tensiuni mecanice și a unor deformări corespunzătoare.

Pentru a deduce expresia lucrului mecanic de polarizare a unui dielectric se consideră că acesta umple interiorul unui condensator plan cu aria armăturilor  $S$  și distanța dintre acestea  $l$  (fig. 2. 1).



**Fig. 2. 1.** Reprezentarea schematică a unui circuit electric cu condensator.

Aplicând condensatorului o tensiune  $U$ , intensitatea câmpul electric din condensator se scrie:

$$E = \frac{U}{l}. \quad (2.10)$$

Ținând seama de teorema lui Gauss se poate scrie că

$$dD = \frac{dq}{S} \quad (2.11)$$

unde  $dq$  este sarcina elementară care se deplasează în circuit de la armătura negativă la cea pozitivă a bateriei care asigură diferența de potențial  $U$  și efectuează un *lucru mecanic de polarizare*:

$$d\mathcal{L}_p = U \cdot dq = ElS \cdot dD = VE \cdot dD = V\vec{E} \cdot d\vec{D} \quad (2.12)$$

unde  $V$  este volumul regiunii din spațiu ocupat de dielectric.

### 2.2.5. Lucrul mecanic de magnetizare

Dacă o substanță oarecare este supusă acțiunii unui *câmp magnetic* de intensitate  $\vec{H}$ , *inducția magnetică a câmpului* are expresia:

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad (2.13)$$

unde  $\mu$  este *permeabilitatea magnetică absolută a substanței*.

Expresia inducției magnetice se poate scrie sub forma:

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} + \vec{M} \quad (2.14)$$

unde  $\mu_0$  este *permeabilitatea magnetică absolută a vidului* și  $\vec{M}$  vectorul *magnetizare al substanței*, fiind egal cu momentul de *dipol magnetic* al unității de volum în punctul considerat. Relația (2.14) mai poate fi scrisă și sub forma:

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H}, \quad (2.15)$$

astfel încât

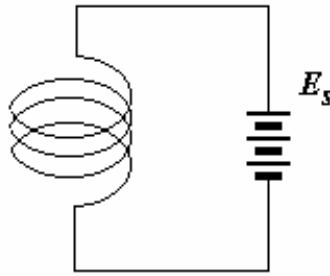
$$\vec{M} = \mu_0 \chi_m \vec{H}, \quad (2.16)$$

iar  $\chi_m$  reprezintă *susceptibilitatea magnetică*.

Magnetizarea substanțelor este și ea însoțită de fenomene termice și mecanice, care la rândul lor influențează asupra magnetizării. Considerând numai cazul substanțelor izotrope și liniare, caracterizate prin relația (2.13) în care  $\mu$  este un scalar, fenomenele mecanice se reduc la fenomenul de *magnetostricțiune*.

Pentru a exprima lucrul mecanic efectuat în cursul procesului de magnetizare se consideră un solenoid de formă cilindrică având lungimea  $l$  și aria secțiunii  $S$ . În jurul solenoidului este înfășurat un conductor cu rezistența totală  $R$  dispus sub forma a  $N$  spire. Conductorul este legat la bornele unei baterii cu tensiunea electromotoare  $E_s$  (fig. 2.2). Conform legii Ohm prin circuit trece un curent cu intensitatea

$$I = \frac{E_s}{R}. \quad (2.17)$$



**Fig. 2.2.** Reprezentarea schematică a unui circuit electric cu bobină.

În intervalul de timp  $dt$  prin circuit trece sarcina

$$dq = I \cdot dt. \quad (2.18)$$

Bateria efectuează lucrul mecanic:

$$d\mathcal{L} = E_s \cdot dq = RI^2 \cdot dt \quad (2.19)$$

care se consumă integral sub formă de căldură, prin efect Joule-Lenz, în conductor. Câmpul magnetic din solenoid are intensitatea:

$$H = \frac{NI}{l} \quad (2.20)$$

și inducția magnetică:

$$B = \mu \frac{NI}{l}. \quad (2.21)$$

Fluxul magnetic al inducției  $B$  prin spirele solenoidului este:

$$\phi_m = N \cdot B \cdot S \quad (2.22)$$

Datorită variației în timp a fluxului de inducție magnetică apare o tensiune electromotoare de inducție:

$$e = -\frac{d\phi}{dt} = -NS \frac{dB}{dt}. \quad (2.23)$$

Pe baza celor prezentate mai sus legea Ohm se scrie sub forma:

$$E_s + e = RI \quad (2.24)$$

sau

$$E = RI + NS \frac{dB}{dt}. \quad (2.25)$$

Lucrul efectuat de sursă în timpul  $dt$  este:

$$\begin{aligned} d\mathcal{L} &= E_s \cdot dq = E_s \cdot I \cdot dt = (RI + NS \frac{dB}{dt}) I \cdot dt \\ &= RI^2 \cdot dt + NSI \cdot dB = RI^2 \cdot dt + SI \frac{NI}{l} dB \\ &= RI^2 \cdot dt + VH \cdot dB = RI^2 \cdot dt + V\vec{H} \cdot d\vec{B} \end{aligned} \quad (2.26)$$

unde  $V$  este volumul din interiorul solenoidului, ocupat de substanța magnetizată. În relația (2.26) primul termen reprezintă lucrul transformat în căldură, iar al doilea este *lucrul de magnetizare*:

$$d\mathcal{L}_m = V\vec{H} \cdot d\vec{B}, \quad (2.27)$$

care are o expresie analoagă cu lucrul de polarizare (2.12).

Dacă un sistem termodinamic este supus simultan la mai multe feluri de interacții, lucrul elementar este suma lucrurilor elementare corespunzătoare fiecărei interacțiuni în parte.

## 2.3. Învelișul adiabatic

Se spune despre învelișul care înconjură un sistem și îl separă de mediul exterior că este un *înveliș adiabatic* dacă, presupunând sistemul în stare de echilibru termodinamic, nu se schimbă starea sistemului decât prin efectuarea de lucru mecanic de către forțele ce acționează din exterior asupra sistemului. Orice transformare care se petrece cu un sistem închis într-un înveliș adiabatic (de exemplu: un vas Dewar), se numește *transformare adiabatică*.

Această proprietate nu poate fi realizată riguros practic, dar există învelișuri realizabile în practică care aproximează cu suficientă precizie proprietățile cerute de definiție.

## 2.4. Principiul I al termodinamicii

### 2.4.1. Energia unui sistem termodinamic

Se consideră un sistem termodinamic care parcurge un *proces ciclic adiabatic*. Conform definiției, în decursul procesului adiabatic starea sistemului nu a putut varia decât prin intermediul parametrilor externi  $a_k$ . La sfârșitul procesului adiabatic, acesta fiind ciclic, parametrii externi revin la valorile din starea inițială. Rezultă că lucrul mecanic total efectuat de sistem trebuie să fie nul, astfel ar contrazice rezultatul experimental conform căruia este imposibilă realizarea unui *perpetuum mobile de speța I*, care ar fi o mașină ce ar efectua lucru mecanic fără a consuma energie. Așadar, lucrul mecanic este conservativ într-o transformare adiabatică, adică nu depinde de drum. Acest rezultat permite introducerea unei funcții de stare  $\mathcal{E}_i$ , numită *energie internă* a sistemului, care să satisfacă relația:

$$\mathcal{L}_{if} + (\mathcal{E}_{if} - \mathcal{E}_{ii}) = 0 \quad (2.28)$$

unde lucrul mecanic în transformarea adiabatică este dat de relația de definiție:

$$\mathcal{L}_{if} = \int_i^f \sum_k A_k \cdot da_k \quad (2.29)$$

iar  $\mathcal{E}_{if}$  și  $\mathcal{E}_{ii}$  sunt valorile energiei interne în stările finală și inițială ale transformării adiabatic.

Diferențiind relația (2.28) se poate scrie că:

$$d\mathcal{E}_i = -\sum_k A_k \cdot da_k. \quad (2.30)$$

Din relația (2.30) se observă că se poate calcula energia internă  $\mathcal{E}_i$  până la o constantă, sau se pot calcula doar variații ale energiei interne între două stări ale unui proces parcurs de sistem.

Energia internă este definită în ipoteza că sistemul termodinamic, în ansamblu, se află în echilibru termodinamic și nu există câmpuri de forță exterioare. Aceasta reprezintă energia tuturor constituenților sistemului termodinamic.

#### 2.4.2. Căldura schimbată de un sistem termodinamic

Se consideră că sistemul termodinamic nu este izolat adiabatic de mediul înconjurător. Aceasta înseamnă că sistemul termodinamic poate schimba energie și altfel decât prin lucru mecanic. Presupunând că sistemul termodinamic considerat  $\Sigma_1$  și mediul înconjurător  $\Sigma_2$  sunt izolate adiabatic de restul lumii printr-un înveliș adiabatic pentru sistemul  $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$ , izolat adiabatic, se poate scrie relația (2.28) sub formă diferențială:

$$d\mathcal{L}_\Sigma + d\mathcal{E}_\Sigma = 0 \quad (2.31)$$

sau

$$d\mathcal{L}_\Sigma + d\mathcal{E}_{\Sigma_1} + d\mathcal{E}_{\Sigma_2} = 0. \quad (2.32)$$

Dacă transformarea parcursă de sistemele  $\Sigma_1$  și  $\Sigma_2$  are loc astfel încât  $\Sigma_2$  să nu afecteze lucrul mecanic, atunci:

$$d\mathcal{L}_\Sigma = d\mathcal{L}_{\Sigma_1} \quad (2.33)$$

și relația (2.32) devine:

$$d\mathcal{L}_{\Sigma_1} + d\mathcal{E}_{\Sigma_1} = -d\mathcal{E}_{\Sigma_2}. \quad (2.34)$$

Din relația (2.34) se observă că energia sistemului termodinamic  $\Sigma_1$  variază nu numai datorită lucrului mecanic ci și datorită unei interacții cu mediul înconjurător care nu are loc cu variația parametrilor externi, deci nu este lucru mecanic. Astfel,  $-d\mathcal{E}_{\Sigma_2}$  reprezintă schimbul de energie sub formă de *căldură* primită de sistemul  $\Sigma_1$  și cedată de sistemul  $\Sigma_2$ , deci:

$$-d\mathcal{E}_{\Sigma_2} = dQ_{\Sigma_1} \quad (2.35)$$

Rescriind relația (2.34) sub forma:

$$d\mathcal{L}_{\Sigma_1} + d\mathcal{E}_{\Sigma_1} = dQ_{\Sigma_1}. \quad (2.36)$$

sau, în general, pentru un sistem oarecare:

$$dQ = d\mathcal{E}_i + d\mathcal{L} \quad (2.37)$$

s-a obținut expresia *principiului I al termodinamicii*.

Se observă că în timp ce schimbul energetic al proceselor adiabatic este complet caracterizat prin lucrul mecanic, pentru caracterizarea celorlalte procese este necesară introducerea și a schimbului de energie prin căldură. Astfel, căldura reprezintă schimbul de

energie al unui sistem termodinamic cu mediul înconjurător fără variația parametrilor externi și depinde de transformare (de drum). Lucrul mecanic cheltuit poate duce la creșterea energiei de orice tip (gravitațională, elastică, electrică, magnetică etc.). În schimb, căldura poate duce la creșterea energiei interne a sistemului.

Din cele prezentate mai sus se constată că pentru transformarea lucrului mecanic în căldură sunt necesare două corpuri: primul căruia îi variază parametrii externi, cedează energie celui de al doilea, căruia nu îi variază parametrii externi, iar pentru transformarea căldurii în lucru mecanic sunt necesare cel puțin trei corpuri: primul cedează energie sub formă de căldură (sursa de căldură), al doilea care primește energie sub formă de căldură și o cedează sub forma de lucru mecanic și al treilea care primește energie sub formă de lucru mecanic de la agentul purtător (corp de lucru). Expresia  $dQ$  nu este o diferențială totală exactă.

### 2.4.3. Formularea principiului I al termodinamicii

Relația (2.37) poate fi rescrisă sub forma:

$$dE_i = dQ - dL = dQ - \sum_k A_k \cdot da_k \quad (2.38)$$

reprezintă expresia primului principiu al termodinamicii. Formula (2.38) introduce mărimea de stare  $E_i$  numită energie internă, astfel că  $dE_i$  este o diferențială totală exactă.

Pentru o transformare finită, relația (2.38) se scrie sub forma:

$$\Delta E_{i12} = Q_{12} - L_{12} \quad (2.39)$$

unde s-a făcut convenția de semn că sunt pozitive căldura primită și lucrul mecanic efectuat de sistem și negative căldura cedată și lucrul mecanic efectuat asupra sistemului.

Primul principiu al termodinamicii exprimă, de fapt, *legea conservării și transformării energiei* în cazul proceselor termodinamice. Acesta neagă posibilitatea de a produce energie din nimic, sintetizând rezultatele unui număr foarte mare de experiențe, care încercau realizarea unor mașini termice fără consum de energie (perpetuum mobile de speța I).

### 2.4.4. Temperatura

**Proprietățile stărilor de echilibru termodinamic.** În cele ce urmează se consideră numai sistemele aflate în echilibru termic și că nici o parte (subsistem) a sistemului nu este despărțită de rest printr-un perete adiabatic, adică schimbul de căldură între părțile sistemului nu este împiedicat în nici un fel.

Dacă se face abstracție de fenomenele termice, adică echilibrul între părți este pur mecanic, rezultă că proprietățile sistemului, adică starea lui, este complet determinată de variabilele de poziție  $a_1, a_2, \dots, a_n$ . Aceasta înseamnă că atât variabilele de forță,  $A_1, A_2, \dots, A_n$  cât și energia internă,  $E_i$  sunt complet determinate de aceste variabile.

În prezența fenomenelor termice această afirmație nu mai este adevărată. Chiar dacă parametrii  $a_k$  rămân constanți, adică sistemul nu schimbă lucru mecanic cu exteriorul, energia internă,  $E_i$  poate varia prin schimb de energie cu exteriorul și deci nu poate fi funcție doar de parametrii de poziție  $a_k$ .

Experiența arată că, în cazul stărilor de echilibru este suficientă o singură variabilă în plus față de parametrii de poziție pentru a determina complet stările de echilibru. Această nouă variabilă, numită parametru termodinamic, este *temperatura* sistemului.

Pentru a defini temperatura se ține cont că energia poate varia independent de variabilele  $a_k$  și se alege energia internă  $\mathcal{E}_i$  drept noua variabilă independentă.

Atunci, se poate exprima în modul următor această constatare experimentală: stările de echilibru, în care nu se fac compartimentări adiabactice între părțile sistemului, sunt complet determinate de variabilele independente:

$$a_1, a_2, \dots, a_n, \mathcal{E}_i. \quad (2.40)$$

Pe baza celor prezentate mai sus și parametrii de forță:

$$A_k = A_k(a_1, a_2, \dots, a_n, \mathcal{E}_i), \quad (2.41)$$

sunt complet determinați de parametrii (2.40). Se poate spune că variabilele (2.40) sunt coordonatele unui punct într-un spațiu cu  $(n+1)$  dimensiuni (*spațiul stărilor*). Aceasta înseamnă că fiecărei stări de echilibru îi corespunde un anumit punct din acest spațiu și reciproc, fiecărui punct din regiunea din spațiu în care pot varia parametrii (2.40) îi corespunde o stare.

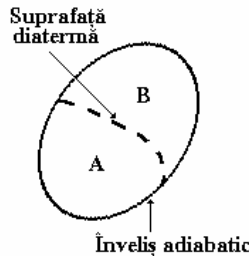
**Contactul termic între sisteme.** Pentru a defini *contactul termic* se consideră două sisteme A și B, ale căror stări în echilibru sunt complet caracterizate de parametrii:

$$a_1, a_2, \dots, a_n, \mathcal{E}_{i1} \quad (2.42)$$

și

$$b_1, b_2, \dots, b_m, \mathcal{E}_{i2}. \quad (2.43)$$

Apoi, cele două sisteme sunt reunite într-un singur sistem (A + B) ca în fig. 2. 3. Se presupune că acest sistem este izolat de mediul înconjurator printr-un înveliș adiabatic, iar suprafața care separă cele două sisteme între ele este *diatermă* (orice înveliș care nu este adiabatic este diaterm).



**Fig. 2. 3.** Contactul termic dintre două sisteme termodinamice A și B.

Dacă variabilele de poziție  $a_n$  și  $b_n$  rămân constante între sistemele A și B nu se efectuează lucru mecanic. Se spune că în acest caz sistemele A și B sunt în *contact termic*. Întrucât nu este posibil nici schimbul de energie prin lucru mecanic, nici schimbul de căldură cu exteriorul, energia internă totală a sistemului (A + B) rămâne constantă, adică:

$$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_{i1} + \mathcal{E}_{i2} = \text{const.} \quad (2.44)$$

Dar,  $\mathcal{E}_{i1}$  și  $\mathcal{E}_{i2}$  pot varia datorită schimbului de căldură dintre A și B, care rămâne posibil. Astfel, în urma contactului termic al celor două sisteme, energiile lor interne devin:

$$\mathcal{E}'_{i1} = \mathcal{E}_{i1} - Q \text{ și } \mathcal{E}'_{i2} = \mathcal{E}_{i2} + Q. \quad (2.45)$$

Dacă în urma stabilirii contactului termic dintre A și B acest schimb de căldură nu se produce, starea rezultată pentru sistemul total este o *stare de echilibru*. Se spune că

sistemul A în starea reprezentată prin valorile parametrilor săi (2.42) și sistemul B, în stare reprezentată prin valorile parametrilor săi (2.43) sunt în *echilibru termic*.

**Tranzitivitatea echilibrului termic.** Din experiență se știe că dacă sistemul A aflat în starea caracterizată de valorile parametrilor (2.42) este în echilibru termic cu sistemul B aflat în starea caracterizată de valorile parametrilor (2.43), iar acesta din urmă este în echilibru cu un al treilea sistem C, aflat în starea definită prin valorile parametrilor:

$$c_1, c_2, \dots, c_p, E_{i3}. \quad (2.46)$$

atunci sistemul A în starea (2.42) este în echilibru termic cu sistemul C în starea (2.46). Aceasta înseamnă că în urma contactului termic dintre A și C, transferul de căldură dintre A și C, deși posibil, nu se produce. Această proprietate a stărilor de echilibru se numește *proprietatea de tranzitivitate*. Aceasta proprietate este un fapt experimental și nu o consecință logică a definiției echilibrului.

**Izotermele unui sistem termodinamic.** Chiar dacă cele două sisteme A și B s-ar găsi inițial în stări care nu sunt în echilibru termic, conform *principiului zero al termodinamicii*, în urma stabilirii contactului termic, acestea schimbă căldură între ele până ajung la o stare finală de echilibru termic.

Experiența arată că, dacă se înlătură învelișul adiabatic în care se găsește sistemul (A + B) și se crește energia totală  $E_i = E_{i1} + E_{i2}$  prin schimb de căldură cu exteriorul, atunci cresc energiile  $E_{i1}$  și  $E_{i2}$  ale fiecărui sistem. Dacă se presupune că starea sistemului B este fixă, adică se fixează variabilele  $b_1, b_2, \dots, b_m, E_{i2}$  și variază numai variabilele  $a_1, a_2, \dots, a_n, E_{i1}$  se obțin stări ale sistemului A care sunt în echilibru termic cu una și aceeași stare a sistemului B. Pe baza proprietății de tranzitivitate, aceste stări ale sistemului A sunt în echilibru termic și între ele. Se spune că totalitatea acestor stări ale sistemului A constituie o *izotermă* a acestui sistem.

Se observă că izotermele pot fi definite și independent de sistemul B, ca fiind mulțimea stărilor lui A care sunt în echilibru termic între ele. Orice stare a sistemului A face parte dintr-o astfel de izotermă și numai din una. De asemenea, se observă că valorile variabilelor  $a_1, a_2, \dots, a_n, E_{i1}$  care corespund unor stări situate pe aceeași izotermă satisfac o singură relație de tipul (2.44), deci punctele reprezentative ale acestor stări constituie o suprafață cu  $n$  dimensiuni în spațiul cu  $(n+1)$  dimensiuni al stărilor. Prin fiecare punct al spațiului trece câte o astfel de *suprafață izotermă*, astfel încât totalitatea acestora umple întreg spațiul. *Familia tuturor izotermelor* constituie o familie de suprafețe care depinde de un singur parametru.

**Definiția temperaturii.** Rezolvând ecuația familiei de izoterme față de parametrul unic de care depinde, ecuația se poate scrie sub forma:

$$F(a_1, a_2, \dots, a_n, E_{i1}) = \theta \quad (2.47)$$

unde  $\theta$  este parametrul ce caracterizează izoterma.

Ecuația (2.47) se poate explicita în funcție de energia internă  $E_i$  adică:

$$E_i = E_i(a_1, a_2, \dots, a_n, \theta). \quad (2.48)$$

Funcția  $F$  definită în relația (2.47) este o funcție monotonă, iar dacă este și crescătoare funcție de  $\theta$  se spuneă s-a definit o *scară de temperaturi* pentru sistemul termodinamic considerat, fiecărei stări de echilibru a sistemului corespunzându-i o anumită temperatură. Odată definită și aleasă o scară de temperaturi pentru un sistem A, aceasta poate fi generalizată la orice sistem B. Totalitatea stărilor lui B, care sunt în echilibru cu

o anumită stare a sistemului A, căruia i s-a atribuit o anumită temperatură  $\theta$ , constituie o izotermă a lui B căruia i se atribuie aceeași temperatură. Ecuația familiei de izoterme pentru sistemul B este de forma:

$$F(b_1, b_2, \dots, b_m, \mathcal{E}_{i2}) = \theta \quad (2.49)$$

astfel că relația care exprimă echilibrul termic dintre sistemele A și B în anumite stări se reduce la egalitatea:

$$F_A(a_1, a_2, \dots, a_n, \mathcal{E}_{i1}) = F_B(b_1, b_2, \dots, b_m, \mathcal{E}_{i2}). \quad (2.50)$$

În multe cazuri practice, schimbul de căldură care conduce la stabilirea echilibrului termic dintre două sisteme A și B nu afectează sensibil starea unuia dintre ele, de exemplu starea sistemului A. Aceasta înseamnă că temperatura lui A nu variază apreciabil în urma stabilirii contactului termic dintre A și B, sistemul B fiind cel care preia temperatura sistemului A. În acest caz se poate spune că sistemul B este un *termometru* pentru măsurarea temperaturii lui A sau că sistemul A este un *termostat* pentru sistemul B.

**Ecuațiile caracteristice.** Datorită ușurinței relative cu care se măsoară temperatura în comparație cu dificultatea cu care se măsoară energia se obișnuiește, în practică, să se considere ca variabile independente parametrii de poziție și temperatură. În acest scop se rezolvă ecuația (2.49) în  $\mathcal{E}_i$ , ceea ce este posibil în mod univoc, adică să se scrie sub forma (2.48).

Înlocuind relația (2.48) în (2.41) se pot exprima și parametrii de forță ca funcții de aceste variabile independente, adică:

$$A_k = A_k(\theta, a_1, a_2, \dots, a_n). \quad (2.51)$$

Sistemul de ecuații (2.48) și (2.51) reprezintă *ecuațiile caracteristice* sau *ecuațiile de stare* pentru sistemul considerat. Ecuația (2.48) reprezintă *ecuația de stare calorică*, iar (2.51) reprezintă *ecuațiile de stare termice*. Ecuația (2.48) necesită măsurători de energie (calorimetrice), iar ecuațiile (2.51) necesită pe lângă măsurători mecanice și măsurători de temperatură. Termodinamica nu are posibilitatea de a demonstra aceste ecuații, ci poate doar să le impună anumite condiții cu caracter general. De aceea, în termodinamică se presupune că toate ecuațiile de stare sunt deduse din experiență.

În fizica statistică este posibilă determinarea tuturor ecuațiilor caracteristice pe baza cunoașterii structurii atomice a sistemului considerat. Ecuațiile de stare pentru câteva sisteme termodinamice sunt prezentate în continuare.

**Gazul perfect (ideal).** Experiența a arătat că gazele, în condiții de rarefiere suficientă, au proprietăți termodinamice foarte asemănătoare, indiferent de natura lor chimică. Astfel, s-a născut conceptul de *gaz perfect* care nu este realizat riguros pentru nici un gaz real în toate condițiile de presiune și temperatură, dar care constituie o aproximație a proprietăților gazelor ideale, o aproximație cu atât mai bună cu cât condiția de rarefiere este mai bine satisfăcută.

În cazul gazelor se alege ca parametru extern (de poziție) volumul  $V$  ocupat de gaz, iar ca parametru de forță, presiunea  $p$  a gazului.

Pe baza rezultatelor experimentale s-a dedus că *ecuația termică de stare a gazului perfect* este:

$$pV = \nu RT \quad (2.52)$$

unde  $\nu$  este numărul de moli de substanță (gaz),  $R$  este constanta universală a gazelor, iar  $T$  este temperatura absolută.

*Ecuația calorică de stare a gazului perfect* se scrie:

$$\mathcal{E}_i = f(T) \quad (2.53)$$

adică energia internă este o funcție doar de temperatură. Forma explicită a funcției  $f(T)$  va fi dată în cele ce urmează.

**Gazul Van der Waals.** Întrucât gazele reale nu satisfac cu suficientă precizie ecuațiile (2.52) și (2.53) decât dacă sunt suficient de rarefiate, Van der Waals a propus o ecuație termică de stare, care descrie corect comportarea acestora din punct de vedere cantitativ într-un domeniu restrâns de valori ale presiunii și temperaturii.

Pentru  $\nu$  moli de gaz, ecuația termică de stare Van der Waals se scrie

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu \cdot b) = \nu RT, \quad (2.54)$$

unde  $a$  și  $b$  sunt două constante care se determină experimental. Termenul  $\nu b$  numit *covolum* este egal cu volumul propriu al moleculelor gazului dintr-un kmol.

Ecuația calorică de stare în cazul gazelor reale (Van der Waals) este:

$$\mathcal{E}_i(T, V) = f(T) - \frac{\nu^2 a}{V}. \quad (2.55)$$

**Sistem termodinamic situat în câmp electric.** În cazul mediilor liniare situate în câmp electric:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e(T) \vec{E} \quad (2.56)$$

unde  $\vec{P}$  este vectorul polarizație electrică,  $\chi_e(T)$  reprezintă susceptibilitatea electrică a substanței, a cărei dependență de temperatură se deduce experimental, iar  $\vec{E}$  este vectorul intensitate câmp electric. Analog cu gazul perfect se poate defini un *dielectric perfect*, pentru care ecuația termică de stare este:

$$\chi_e(T) = \frac{\text{const.}}{T}. \quad (2.57)$$

În cazul substanțelor feroelectrice dependența dintre  $\vec{P}$  și  $\vec{E}$  nu este liniară.

**Sistem termodinamic situat în câmp magnetic.** În cazul unei substanțe magnetice liniare (diamagnetică sau paramagnetică) ecuația termică de stare care leagă magnetizarea  $\vec{M}$  de intensitatea câmpului magnetic  $\vec{H}$  este:

$$\vec{M} = \mu_0 \chi_m(T) \vec{H} \quad (2.58)$$

unde  $\chi_m(T)$  este susceptibilitatea magnetică a cărei dependență de temperatură se deduce experimental.

Pentru mediile paramagnetice ( $\mu > 0$ ) susceptibilitatea magnetică  $\chi_m$  depinde de temperatură conform legii Curie-Weiss:

$$\chi_m = \frac{\text{const.}}{T + \Delta}, \quad (2.59)$$

unde  $\Delta$  este o constantă de material.

Marea majoritate a materialelor diamagnetice ( $\mu < 0$ ) se caracterizează printr-o susceptibilitate magnetică independentă de temperatură. Se poate defini un *paramagnet perfect* pe baza ecuației termice de stare:

$$\chi_m = \frac{const.}{T}. \quad (2.60)$$

În cazul *materialelor feromagnetice* care prezintă *fenomenul de histerezis* relația dintre vectorii  $\vec{M}$  și  $\vec{H}$  nu este liniară.

Ecuațiile de tipul (2.59) și (2.60) nu caracterizează sistemul în mod global, adică în întregul său, ci local, adică în fiecare punct al sistemului. Ecuațiile de acest tip poartă numele de *ecuații de material*, deoarece sunt caracteristice oricărui sistem care este format din materialul respectiv.

**Radiația termică.** Un sistem pentru care experiența conduce la o ecuație termică de stare exactă este *radiația termică* de echilibru emisă de un *corp negru* (care absoarbe integral energia electromagnetică primită).

În acest caz *ecuația termică de stare* este:

$$p = \frac{1}{3} \alpha \cdot T^4, \quad (2.61)$$

unde  $\alpha$  este o constantă universală.

Din relația (2.61) se observă că deși radiația termică este de tip electromagnetic în ecuația termică de stare care o caracterizează nu intervin mărimi electrice și magnetice.

## 2.5. Consecințe ale principiului I al termodinamicii

### 2.5.1. Capacitatea termică, capacitățile calorice și capacitățile latente ale unui sistem termodinamic

Pe baza celor prezentate anterior s-a stabilit că parametrii independenți care caracterizează un sistem termodinamic sunt parametrii externi  $a_1, a_2, \dots, a_n$  și parametrul termodinamic  $T$  (temperatura absolută).

În funcție de parametrii  $a_1, a_2, \dots, a_n$  și  $T$  expresia principiului I al termodinamicii se poate scrie sub forma:

$$dE_i(a_k, T) = dQ(a_k, T) - \sum_k A_k da_k, \quad (2.62)$$

unde:

$$dQ(a_k, T) = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{a_k} dT + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial Q}{\partial a_k} \right)_{T, a_l, l \neq k} da_k. \quad (2.63)$$

Sistemele termodinamice se pot caracteriza și cu ajutorul unor mărimi calorice care sunt definite în continuare.

*Capacitatea calorică* a unui sistem este:

$$C_{a_k} = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{a_k}. \quad (2.64)$$

În cazul gazelor,  $a_k \rightarrow V$  iar capacitatea calorică (2.64) a sistemului se scrie sub forma:

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V. \quad (2.65)$$

*Capacitățile latente* ale unui sistem termodinamic sunt definite cu ajutorul relației:

$$\lambda_k = \left( \frac{\partial Q}{\partial a_k} \right)_{T, a_l} \quad l \neq k \quad (2.66)$$

În cazul gazelor relația (2.66) devine:

$$\lambda = \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T \quad (2.67)$$

Înlocuind relațiile (2.64) și (2.66) în (2.63) rezultă:

$$dQ = C_{a_k} dT + \sum_k \lambda_k da_k \quad (2.68)$$

Ținând seama de relația (2.68) expresia principiului I al termodinamicii se poate scrie:

$$dE_i(T, a_k) = C_{a_k} dT + \sum_k (\lambda_k - A_k) da_k \quad (2.69)$$

Se poate explicita și diferențiala energiei interne  $E_i$  sub forma:

$$dE_i(T, a_k) = \left( \frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_{a_k} dT + \sum_k \left( \frac{\partial E_i}{\partial a_k} \right)_{T, a_l} da_k \quad (2.70)$$

În urma identificării relațiilor (2.69) și (2.70) rezultă:

$$C_{a_k} = \left( \frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_{a_k} \quad (2.71)$$

și

$$\left( \frac{\partial E_i}{\partial a_k} \right)_{T, a_l} = \lambda_k - A_k \quad l \neq k \quad (2.72)$$

Cu ajutorul relațiilor (2.71) și (2.72) expresia căldurii elementare, (2.68) se poate scrie sub forma:

$$dQ = \left( \frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_{a_k} dT + \sum_k \left[ A_k + \left( \frac{\partial E_i}{\partial a_k} \right)_{T, a_l} \right] da_k \quad (2.73)$$

Întrucât energia internă este o mărime de stare,  $dE_i$  fiind o diferențială totală exactă, din relația (2.70) se pot deduce condițiile de integrabilitate:

$$\left( \frac{\partial C_{a_k}}{\partial a_k} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} (\lambda_k - A_k)_{a_k} \quad (2.74)$$

și

$$\frac{\partial}{\partial a_l} (\lambda_k - A_k) = \frac{\partial}{\partial a_k} (\lambda_l - A_l), \quad l \neq k \quad (2.75)$$

În cazul unei transformări oarecare se poate defini *capacitatea termică* a sistemului termodinamic cu relația

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (2.76)$$

Comparând relația (2.68) cu (2.77) rezultă:

$$C = C_{a_k} + \sum_k \lambda_k \frac{da_k}{dT}. \quad (2.77)$$

### 2.5.2. Entalpia (potențialul Massieu)

Dacă într-o transformare cvasistaționară a unui sistem termodinamic parametrii de forță

$$A_k = \text{const.} \quad (2.78)$$

în ecuația primului principiu al termodinamicii:

$$dQ = dE_i + \sum_{k=1}^n A_k da_k \quad (2.79)$$

se poate înlocui suma:

$$\sum_{k=1}^n A_k da_k = \sum_{k=1}^n d(A_k a_k) - \sum_{k=1}^n a_k dA_k = \sum_{k=1}^n d(A_k a_k), \quad (2.80)$$

deoarece toți  $dA_k = 0$ . Atunci căldura elementară se scrie sub forma:

$$dQ = d\left(E_i + \sum_{k=1}^n A_k a_k\right) = d\mathcal{H} \quad (2.81)$$

unde s-a introdus o nouă mărime de stare:

$$\mathcal{H} = E_i + \sum_{k=1}^n A_k a_k \quad (2.82)$$

care se numește *entalpie (potential Massieu)*.

Introducând relația (2.82) în (2.79) rezultă:

$$dQ = d\mathcal{H} - \sum_{k=1}^n a_k dA_k \quad (2.83)$$

de unde

$$d\mathcal{H} = dQ + \sum_{k=1}^n a_k dA_k \quad (2.84)$$

care reprezintă expresia principiului I al termodinamicii când sunt alese ca variabile independente parametrii interni (de forță),  $A_k$  și temperatura  $T$ .

În acest caz căldura elementară se poate scrie sub forma:

$$dQ = C_{A_k} dT + \sum_{k=1}^n \lambda'_k dA_k. \quad (2.85)$$

unde:

$$C_{A_k} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{A_k} \quad (2.86)$$

și

$$\lambda'_k = \left(\frac{\partial Q}{\partial A_k}\right)_{T, A_l, l \neq k}. \quad (2.87)$$

Explicitând diferențiala entalpiei,  $\mathcal{H}$  se obține:

$$d\mathcal{H}(T, A_k) = \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{A_k} dT + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A_k} \right)_{T, A_l, l \neq k} dA_k. \quad (2.88)$$

Înlocuind relațiile (2.85) și (2.88) în (2.84), rezultă:

$$\left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{A_k} dT + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A_k} \right)_{T, A_l, l \neq k} dA_k = C_{A_k} dT + \sum_{k=1}^n \lambda'_k dA_k + \sum_{k=1}^n a_k dA_k, \quad (2.89)$$

de unde prin identificare se obține:

$$C_{A_k} = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{A_k} \quad (2.90)$$

și

$$\lambda'_k = \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A_k} \right)_{T, A_l, l \neq k} - a_k. \quad (2.91)$$

Ținând seama de relațiile (2.90) și (2.91) expresia entalpiei elementare, (2.88), devine:

$$d\mathcal{H}(A_k, T) = C_{A_k} dT + \sum_{k=1}^n (\lambda'_k + a_k) dA_k. \quad (2.92)$$

Entalpia fiind o mărime de stare condițiile de integrabilitate se scriu:

$$\left( \frac{\partial C_{A_k}}{\partial A_k} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} (\lambda'_k + a_k)_{A_k}, \quad \frac{\partial}{\partial A_l} (\lambda'_k + a_k) = \frac{\partial}{\partial A_k} (\lambda'_l + a_l). \quad (2.93)$$

## 2.6. Procese termodinamice politrope cvasistatice

### 2.6.1. Ecuația diferențială a politropei

Un proces este *politrop* dacă este caracterizat printr-o capacitate termică  $C = \frac{dQ}{dT}$ , constantă. La început se consideră un gaz caracterizat de parametrii independenți, volumul,  $V$  și temperatura,  $T$ . Pe baza expresiei principiului I al termodinamicii se poate scrie:

$$\begin{aligned} dQ &= d\mathcal{E}_i + p dV = \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T} \right)_V dT + \left[ p + \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T \right] dV \\ &= C_V dT + \left[ p + \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T \right] dV = C dT \end{aligned} \quad (2.94)$$

de unde:

$$C - C_V = \left[ p + \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT}. \quad (2.95)$$

Ținând seama de relația (2.86) se obține succesiv:

$$\begin{aligned} C_P &= \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T} \right)_P + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = C_V + \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \end{aligned} \quad (2.96)$$

iar

$$C_p - C_V = \left[ \left( \frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.97)$$

În urma împărțirii relațiilor (2.95) și (2.97), rezultă:

$$dT = \frac{C_p - C_V}{C - C_V} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV. \quad (2.98)$$

Exprimând diferențiala temperaturii se obține:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV. \quad (2.99)$$

În urma identificării relațiilor (2.98) și (2.99) rezultă în final *ecuația diferențială a politropei*

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left( 1 - \frac{C_p - C_V}{C - C_V} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0, \quad (2.100)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C - C_p}{C - C_V} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0, \quad (2.101)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + n \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0. \quad (2.102)$$

În ecuația (2.102)

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V} \quad (2.103)$$

se numește *indicele politropei*.

### 2.6.2. Procesele termodinamice politrope pentru un gaz perfect (ideal)

Din ecuația termică de stare a gazului ideal

$$pV = \nu RT \quad (2.104)$$

se poate calcula

$$T = \frac{pV}{\nu R} \quad (2.105)$$

și

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{V}{\nu R}, \quad (2.106)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{p}{\nu R} \quad (2.107)$$

Ținând seama de relațiile (2.106) și (2.107) ecuația (2.102) devine:

$$\frac{V}{\nu R} dp + n \frac{p}{\nu R} dV = 0 \quad (2.108)$$

sau

$$\frac{dp}{p} + n \frac{dV}{V} = 0. \quad (2.109)$$

După integrarea ecuației (2.109), rezultă:

$$\ln p + \ln V = \ln \text{const.} \quad (2.110)$$

sau

$$pV^n = \text{const.} \quad (2.111)$$

care este *ecuația transformării politrope pentru gazul perfect (ideal)*.

Lucrul mecanic într-o transformare politropă este:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1}. \quad (2.112)$$

Transformarea politropă are câteva cazuri particulare:

a) **Transformarea adiabatică** în care  $C = 0$ , adică  $Q = 0$ .

În acest caz:

$$n = \frac{C_p}{C_v} = \gamma, \quad (2.113)$$

este *indicele adiabetic*, iar ecuația transformării, (2.111) devine:

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (2.114)$$

Aplicând principiul I al termodinamicii în acest caz rezultă

$$dE_i = -dL = -\nu C_v dT \quad (2.115)$$

de unde

$$L = -\Delta E_i = \nu C_v (T_1 - T_2) = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}. \quad (2.116)$$

b) **Transformarea izotermă** în care  $C = \infty$ , iar  $\Delta T = 0$ , deci  $T = \text{const.}$

În acest caz ecuația transformării devine:

$$pV = \text{const.} \quad (2.117)$$

Pe baza celor prezentate mai sus

$$\Delta E_i = \nu C_v \Delta T = 0, \quad (2.118)$$

iar din principiul I al termodinamicii rezultă:

$$Q = L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.119)$$

c) **Transformarea izobară** în care  $C = C_p$ .

În acest caz  $n = 0$  și ecuația transformării devine:

$$p = \text{const.} \quad (2.120)$$

Din principiul I al termodinamicii, rezultă:

$$\Delta E_i = \nu C_v \Delta T, \quad L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = p \Delta V, \quad Q = \nu C_p \Delta T. \quad (2.121)$$

d) **Transformarea izocoră** în care  $C = C_v$ .

În acest caz  $n = \infty$ , iar ecuația transformării, devine:

$$V = \text{const.} \quad (2.122)$$

Pe baza principiul I al termodinamicii, se obține:

$$\mathcal{L} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0, \quad Q = \Delta E_i = \nu C_V \Delta T. \quad (2.123)$$

Prin fiecare punct al diagramei  $(p, V)$  se pot trasa o izotermă și o adiabată (fig. 2. 4), pantele acestor curbe fiind:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{V} \text{ și respectiv } \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_Q = -\gamma \frac{p}{V}. \quad (2.124)$$

Întrucât  $\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$ , rezultă că

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_Q > \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T, \quad (2.125)$$

adică adiabata este mai înclinată față de abscisă decât izoterma. Astfel, între curbele cu  $C = 0$  și  $C = \infty$  se află toate celelalte politrope.

Dacă în ecuația de stare a gazului Van der Waals

$$\left( p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu \cdot b) = \nu RT, \quad (2.126)$$

se fac schimbările de variabile

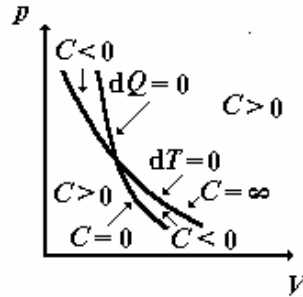
$$p_1 = p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \text{ și } V_1 = V - \nu \cdot b, \quad (2.127)$$

rezultă:

$$p_1 V_1 = \nu RT \quad (2.128)$$

de unde

$$T = \frac{p_1 V_1}{\nu R}. \quad (2.129)$$



**Fig. 2. 4.** Reprezentarea transformărilor izotermă și adiabatică într-un sistem de coordonate  $(p, V)$ .

### 7.6.3. Procesele termodinamice politrope pentru un gaz Van der Waals

Înlocuind în ecuația diferențială a politropei

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p_1} \right)_{V_1} dp_1 + n \left( \frac{\partial T}{\partial V_1} \right)_{p_1} dV_1 = 0 \quad (2.130)$$

rezultă

$$p_1 V_1^n = \text{const.} \quad (2.131)$$

sau

$$\left( p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) (V - v \cdot b)^n = \text{const.}, \quad (2.132)$$

care este ecuația transformării politrope pentru gazul Van der Waals.

Lucrul mecanic într-o transformare politropă în cazul gazului Van der Waals este:

$$\begin{aligned} L &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left[ \frac{\text{const.}}{(V - v \cdot b)^n} - \frac{v^2 a}{V^2} \right] dV = \frac{\text{const.}}{1 - n} (V - v \cdot b)^{1-n} \Big|_{V_1}^{V_2} + \frac{v^2 a}{V} \Big|_{V_1}^{V_2} \\ &= \frac{\left( p_2 + \frac{v^2 a}{V_2^2} \right) (V_2 - v \cdot b) - \left( p_1 + \frac{v^2 a}{V_1^2} \right) (V_1 - v \cdot b)}{1 - n} + v^2 a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right), \\ &= \frac{v R (T_2 - T_1)}{n - 1} + v^2 a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \end{aligned} \quad (2.133)$$

Cazurile particulare ale transformării politrope sunt prezentate mai jos.

a) **Transformarea adiabatică** în care  $C = 0$  și  $n = \gamma$  are ecuația transformării

$$\left( p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) (V - v \cdot b)^\gamma = \text{const.} \quad (2.134)$$

b) **Transformarea izotermă** în care  $C = \infty$  și  $n = 1$  are ecuația transformării

$$\left( p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) (V - v \cdot b) = \text{const.} \quad (2.135)$$

c) **Transformarea izobară** în care  $C = C_p$  și  $n = 0$  are ecuația transformării

$$p + \frac{v^2 a}{V^2} = \text{const.} \quad (2.136)$$

d) **Transformarea izocoră** în care  $C = C_V$  și  $n = \infty$  are ecuația transformării

$$V - v \cdot b = \text{const.} \quad (2.137)$$

## 2.7. Principiul II al termodinamicii

### 2.7.1. Formularea primară

Conform principiului I al termodinamicii, dacă un sistem suferă o transformare ciclică, variația energiei interne fiind nulă

$$Q - \mathcal{L} = 0, \quad (2.138)$$

aceasta se realizează în următoarele cazuri:

$$\mathcal{L} = 0, \quad Q = 0, \quad (2.139)$$

$$\mathcal{L} > 0, \quad Q > 0, \quad (2.140)$$

$$\mathcal{L} < 0, \quad Q < 0. \quad (2.141)$$

În cazul (2.140), în care sistemul primește căldură și efectuează lucru mecanic, se spune că acesta funcționează ca o *mașină termică*.

Studiind funcționarea mașinilor termice, S. Carnot a ajuns în anul 1827 la concluzia că nu se poate transforma întreaga căldură primită în lucru mecanic, altfel spus că o mașină termică nu poate funcționa cu o *singură sursă de căldură* (*transformare monotermă*) la o temperatură dată. Concluzia lui Carnot conduce la următoarea afirmație, care constituie *formularea primară a principiului II al termodinamicii*: *într-o transformare ciclică monotermă sunt satisfăcute următoarele inegalități care se implică reciproc*:

$$\mathcal{L} \leq 0, \quad Q \leq 0. \quad (2.142)$$

Dacă *transformarea este reversibilă*, atunci și parcurgerea ciclului în sens opus este o transformare posibilă. În această transformare asupra sistemului se efectuează lucrul mecanic:

$$\mathcal{L}' = -\mathcal{L}, \quad (2.143)$$

și cedează căldura:

$$Q' = -Q. \quad (2.144)$$

Conform formulării (2.142) trebuie ca:

$$\mathcal{L}' \leq 0, \quad Q' \leq 0 \text{ sau } -\mathcal{L} \leq 0, \quad -Q \leq 0. \quad (2.145)$$

Noile inegalități (2.145) sunt compatibile cu formularea primară a principiului II al termodinamicii doar dacă:

$$\mathcal{L} = 0, \quad Q = 0. \quad (2.146)$$

Prin urmare, într-o transformare ciclică, monotermă și reversibilă este realizat doar semnul egal în formularea (2.140). Experiența arată, de fapt, că în formularea (2.145) semnul egal este realizat doar în transformările reversibile.

### 2.7.2. Transformări ciclice, biterme, reversibile. Teorema Carnot

Pentru a formula *teorema Carnot* se consideră un sistem A care suferă o transformare ciclică, bitermă și reversibilă. În decursul unei *transformări biterme* sistemul schimbă căldură cu două termostate aflate la temperaturile  $T_1$  și  $T_2$ . Se notează cu  $Q_1$  și  $Q_2$  căldurile schimbate cu cele două termostate. Repetând ciclul de  $n$  ori, se obține o nouă transformare ciclică, bitermă, reversibilă, căldurile schimbate cu cele două termostate fiind:

$$nQ_1, \quad nQ_2. \quad (2.147)$$

Transformarea fiind reversibilă, ciclul poate fi parcurs și în sens invers, sistemul schimbând cu cele două termostate căldurile  $-Q_1$  și  $-Q_2$ . Repetând acest ciclu parcurs în sens invers de  $n$  ori rezultă că există, pentru sistemul A, un ciclu reversibil în care schimbul de căldură cu cele două termostate are valorile date de relația (2.147), unde  $n$  este un număr întreg.

Se consideră un al doilea sistem B, care suferă o transformare ciclică, bitermă și reversibilă, schimbând căldură cu aceleași două termostate ca și sistemul A. Notând cu  $Q'_1$  și  $Q'_2$  căldurile schimbate cu aceste termostate și repetând raționamentul făcut pentru sistemul A, se ajunge la concluzia că și sistemul B suferă o transformare ciclică, bitermă și reversibilă în care schimbul de căldură cu cele două termostate are valorile:

$$mQ'_1, \quad mQ'_2. \quad (2.148)$$

Reunind cele două sisteme A și B într-un singur sistem A + B și cele două cicluri biterme, reversibile într-un singur ciclu biterm, reversibil rezultă că sistemul A + B schimbă cu cele două termostate căldurile

$$nQ_1 + mQ_1', \quad nQ_2 + mQ_2', \quad (2.149)$$

unde  $n$  și  $m$  sunt numere întregi, pozitive sau negative, arbitrare.

Se pot alege numerele  $n$  și  $m$  astfel încât căldura schimbată de sistemul A + B cu al doilea termostat să fie nulă, adică:

$$nQ_2 + mQ_2' = 0. \quad (2.150)$$

Ultima egalitate este adevărată doar dacă raportul  $Q_2' / Q_2$  este un număr rațional. Dar, cum orice număr real poate fi aproximat oricât de bine printr-un număr rațional, considerăm de la început că raportul considerat este rațional.

În acest caz transformarea suferită de sistemul A + B se reduce la o transformare ciclică, monotermă și reversibilă. Formularea primară a principiului II al termodinamicii are drept consecință că și căldura schimbată cu primul termostat este nulă. Deci, din relația (2.149), rezultă că:

$$nQ_1 + mQ_1' = 0. \quad (2.151)$$

Eliminând raportul  $n/m$  între relațiile (2.149) și (2.150), rezultă:

$$\frac{Q_1}{Q_1'} = \frac{Q_2}{Q_2'} \text{ sau } \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_1'}{Q_2'}. \quad (2.152)$$

Cele două sisteme fiind arbitrare, egalitatea (2.152) indică faptul că raportul căldurilor schimbate cu cele două termostate, în decursul unei transformări ciclice, biterme și reversibile, este același oricare ar fi sistemul termodinamic. Valoarea acestui raport nu depinde de natura sistemului termodinamic, ci numai de temperaturile  $T_1$  și  $T_2$  ale celor două termostate, adică:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -f(T_1, T_2), \quad (2.153)$$

unde  $f(T_1, T_2)$  este o funcție universală, aceeași pentru toate sistemele și nu depinde de scara de temperatură aleasă. Egalitatea (2.153) reprezintă *teorema Carnot*.

### 2.7.3. Proprietățile funcției $f(T_1, T_2)$ și temperatura termodinamică

a) Inversând indicii 1 și 2 în relația (2.153) se obține:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -f(T_2, T_1), \quad (2.154)$$

de unde rezultă că:

$$f(T_2, T_1) = \frac{1}{f(T_1, T_2)}. \quad (2.155)$$

b) Funcția  $f(T_1, T_2)$  nu se poate anula pentru nici o pereche de valori a variabilelor  $T_1$  și  $T_2$ . Într-adevăr, dacă pentru anumite valori ale lui  $T_1$  și  $T_2$  se obține:  $f(T_1, T_2) = 0$  atunci din relația (2.153) ar rezulta că:

$$Q_1 = -Q_2 f(T_1, T_2) = 0. \quad (2.156)$$

Dar, dacă  $Q_1$  ar fi nul fără ca  $Q_2$  să se anuleze, transformarea s-ar reduce la o transformare ciclică, monotermă și reversibilă, dispărând schimbul de căldură cu

termostatul de temperatură  $T_1$ . Această posibilitate este interzisă de formularea primară a principiului II al termodinamicii.

c) Din proprietățile a) și b) rezultă că funcția  $f(T_1, T_2)$  nu poate fi nici infinită. Presupunând funcția  $f(T_1, T_2)$  continuă rezultă că aceasta are un semn constant, deoarece schimbarea de semn ar însemna trecerea prin valoarea zero sau infinit.

d) Dacă temperaturile  $T_1$  și  $T_2$  sunt egale, transformarea devine monotermă, ciclică și reversibilă și căldura schimbată de cele două termostate cu sistemul termodinamic considerat este:

$$Q_1 + Q_2, \quad (2.157)$$

care conform formulării primare a principiului II al termodinamicii trebuie să fie nulă, adică:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -1, \quad (2.158)$$

și conform relației (2.153), rezultă că:

$$f(T, T) = 1, \quad (2.159)$$

unde  $T_1 = T_2 = T$ .

Din proprietatea a) rezultă că funcția  $f$  nu poate lua decât valori pozitive. Din acest motiv apare semnul minus în relația (2.153).

e) Se consideră, în afara termostatelor cu temperaturile  $T_1$  și  $T_2$ , un al treilea termostat cu temperatura  $T_0$ . De asemenea, în afara sistemului A, care suferă o transformare ciclică, bitermă și reversibilă, schimbând în cursul acestei transformări căldurile  $Q_1$  și  $Q_2$  de la termostatele cu temperaturile  $T_1$  și  $T_2$ , se mai consideră un sistem auxiliar B, care suferă două transformări ciclice, biterme și reversibile: în prima transformare schimbă căldurile  $q_1$  și  $q_0$  cu termostatele  $T_1$  și  $T_0$  și în a doua transformare schimbă căldurile  $q_2$  și  $q_0'$  cu termostatele  $T_2$  și  $T_0$ .

Pe baza teoremei Carnot se pot scrie relațiile:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -f(T_1, T_2), \quad (2.160)$$

$$\frac{q_1}{q_0} = -f(T_1, T_0), \quad (2.161)$$

$$\frac{q_2}{q_0'} = -f(T_2, T_0). \quad (2.162)$$

Reunind sistemele într-un singur sistem (A + B) și transformările ciclice respective într-o singură transformare ciclică, rezultă că sistemul (A + B) schimbă căldurile:

$$Q_1 + q_1 \text{ cu termostatul } T_1, \quad (2.163)$$

$$Q_2 + q_2 \text{ cu termostatul } T_2, \quad (2.164)$$

$$q_0 + q_0' \text{ cu termostatul } T_0. \quad (2.165)$$

Se poate aranja experimentul astfel încât:

$$Q_1 + q_1 = 0, \quad (2.166)$$

$$Q_2 + q_2 = 0 \quad (2.167)$$

și atunci relațiile (2.160)-(2.162) devin:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -f(T_1, T_2), \quad (2.168)$$

$$-\frac{Q_1}{q_0} = -f(T_1, T_0), \quad (2.169)$$

$$-\frac{Q_2}{q_0} = -f(T_2, T_0). \quad (2.170)$$

Dacă condițiile (2.166) și (2.167) sunt satisfăcute, transformarea sistemului (A + B) este ciclică, monotermă și reversibilă, deoarece schimbă doar căldura  $q_0 + q_0'$  cu termostatul  $T_0$ . Conform formulării primare a principiului II al termodinamicii rezultă că și această căldură trebuie să fie nulă, adică:

$$q_0 + q_0' = 0 \text{ sau } \frac{q_0'}{q_0} = -1. \quad (2.171)$$

Împărțind membru cu membru relațiile (2.169) și (2.170), rezultă:

$$\frac{q_0'}{q_0} \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1, T_0)}{f(T_2, T_0)}. \quad (2.172)$$

Ținând seama de relațiile (2.151) și (2.171) se poate scrie:

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_1, T_0)}{f(T_2, T_0)} \quad (2.173)$$

în care temperaturile  $T_1$ ,  $T_2$  și  $T_0$  sunt arbitrare.

Notând cu

$$\varphi(T) = f(T, T_0) \quad (2.174)$$

unde  $T_0$  este fix iar  $T$  este variabil, relația (2.173) poate fi rescrisă sub forma:

$$f(T_1, T_2) = \frac{\varphi(T_1)}{\varphi(T_2)}. \quad (2.175)$$

Conform proprietății c) funcția  $\varphi(T)$  este peste tot pozitivă, fără să se anuleze și fără să devină infinită, iar valoarea sa depinde de alegerea parametrului  $T_0$ . Se alege  $\varphi(T) = T$  și se numește *temperatură termodinamică (temperatură absolută)*. Mărimea  $T$  este peste tot pozitivă, valorile  $T = 0$  și  $T = \infty$  fiind excluse. Prin convenție, acceptată internațional, *punctul triplu al apei* (starea în care coexistă stările solidă, lichidă și gazoasă) are temperatura absolută

$$T_0 = 273,16 \text{ K}. \quad (2.176)$$

Unitatea de măsură se numește *Kelvin* și se definește ca a suta parte din intervalul de temperaturi cuprinse între punctul triplu al apei și temperatura sa de fierbere.

Pe baza celor prezentate mai sus relația (2.153) devine:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \text{ sau } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (2.177)$$

## 2.8. Randamentul ciclului Carnot

Transformarea ciclică, bitermă și reversibilă se numește *ciclul Carnot*. Din relația (2.177) și din faptul că  $T_1$  și  $T_2$  sunt mărimi pozitive rezultă că cele două călduri  $Q_1$  și  $Q_2$  trebuie să aibă semne contrare. În plus, dacă  $T_1 > T_2$  se observă că:

$$|Q_1| > |Q_2|. \quad (2.178)$$

Lucrul mecanic efectuat de sistem într-un ciclu Carnot se obține din principiul I al termodinamicii:

$$Q_1 + Q_2 - \mathcal{L} = 0. \quad (2.179)$$

Dacă sistemul termodinamic funcționează ca o mașină termică aceasta trebuie să efectueze lucru mecanic asupra mediului exterior, deci,  $\mathcal{L} > 0$ . Rezultă că  $Q_1 + Q_2 > 0$ . Comparând această inegalitate cu (2.178) rezultă că:

$$Q_1 > 0 \text{ și } Q_2 < 0, \quad (2.180)$$

adică sistemul termodinamic primește căldură de la termostatul cu temperatura termodinamică mai ridicată. Această căldură este transformată numai parțial în lucru mecanic efectuat de sistem asupra mediului înconjurător, iar restul  $Q_2$  este cedat în exterior. Randamentul ciclului  $\eta$  este raportul dintre lucrul mecanic efectuat în exterior și căldura primită  $Q_1$ :

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.181)$$

*Randamentul este întotdeauna subunitar și este cu atât mai apropiat de unitate cu cât raportul  $\frac{T_2}{T_1}$  este mai mic.*

*Randamentul ciclului Carnot nu depinde de natura substanței de lucru și este determinat numai de temperaturile surselor rece și caldă. Această afirmație mai este cunoscută și sub numele de prima teoremă Carnot.*

Derivând expresia randamentului (2.181) în raport cu temperaturile  $T_1$ ,  $\left(\frac{\partial \eta}{\partial T_1} = \frac{T_2}{T_1^2}\right)$  și respectiv  $T_2$ ,  $\left(\frac{\partial \eta}{\partial T_2} = -\frac{1}{T_1} = -\frac{T_1}{T_1^2}\right)$  se observă că variația temperaturii sursei reci influențează în mai mare măsură asupra randamentului decât variația temperaturii sursei calde, întrucât dacă  $T_1 > T_2$  rezultă  $\left|\frac{\partial \eta}{\partial T_1}\right| < \left|\frac{\partial \eta}{\partial T_2}\right|$ .

*În cazul când mașina termică funcționează după un ciclu ireversibil oarecare și primește în decursul acestui ciclu aceeași cantitate de căldură ca în cazul unui ciclu reversibil, randamentul mașinii cu funcționare ireversibilă este mai mic decât randamentul mașinii cu funcționare reversibilă. Această afirmație mai este cunoscută și sub numele de a doua teoremă Carnot.*

## 2.9. Egalitatea Clausius. Entropia

Se consideră un sistem termodinamic oarecare A care parcurge o transformare ciclică reversibilă, în cursul căreia primește căldurile  $Q_i$  de la  $n$  termostate cu temperaturile  $T_i$ , ( $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ). Prin introducerea unui nou termostat cu temperatura  $T_0$  și a unui sistem auxiliar B se poate reduce acest caz la cazul transformării ciclice, monoterme și reversibile.

În acest scop se presupune că sistemul B efectuează, pentru fiecare valoare a indicelui  $i$ , câte o transformare ciclică, bitermă reversibilă având drept termostate cele cu temperaturile  $T_i$  și respectiv cel cu temperatura  $T_0$ . Dacă se notează cu  $q_i$  și  $q_{i0}$  căldurile schimbate de sistemul B în cursul acestei transformări, relația (2.177) se scrie:

$$\frac{q_i}{q_{i0}} = -\frac{T_i}{T_0}. \quad (2.182)$$

Reunind cele două sisteme într-unul singur  $(A + B)$  și toate transformările ciclice într-o singură transformare ciclică și reversibilă, căldurile schimbate de  $(A + B)$  în cursul acestei transformări sunt:

$$Q_i + q_i \text{ cu termostatul } T_i, \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n), \quad (2.183)$$

$$\sum_{i=1}^n q_{i0} \text{ cu termostatul } T_0. \quad (2.184)$$

Din punct de vedere experimental se poate aranja ca în cursul acestei transformări sistemul  $(A + B)$  să nu schimbe căldură cu nici unul din termostatele  $T_i$ ,  $(i = 1, 2, 3, \dots, n)$ . Atunci,

$$Q_i + q_i = 0, \quad (2.185)$$

iar relația (2.182) devine:

$$\frac{Q_i}{q_{i0}} = \frac{T_i}{T_0} \text{ sau } \frac{Q_i}{T_i} = \frac{q_{i0}}{T_0}. \quad (2.186)$$

În acest caz transformare parcursă de sistemul  $(A + B)$  este monotermă, schimbându-se căldură doar cu termostatul cu temperatura  $T_0$ . Dar, această transformare fiind și ciclică și reversibilă, formularea primară a principiului II al termodinamicii cere ca și căldura schimbată cu termostatul cu temperatura  $T_0$  să fie nulă, adică:

$$\sum_{i=1}^n q_{i0} = 0. \quad (2.187)$$

Adunând membru cu membru cele  $n$  ecuații (2.186) se obține:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (2.188)$$

Relația se numește *egalitatea Clausius* pentru transformări, ciclice, politrope și reversibile. Aceasta reprezintă generalizarea egalității (2.186), (demonstrată în cazul transformărilor biterme), la transformările politrope.

În continuare se presupune că sistemul A suferă o transformare ciclică și reversibilă, în cursul căreia schimbă căldură cu termostatele ale căror temperaturi variază continuu. Considerând că  $dQ$  este căldura schimbată de sistemul termodinamic cu fiecare termostat având temperatura  $T$  care variază continuu, în acest caz suma din relația (2.188) trebuie înlocuită cu o integrală pe o curbă închisă (un ciclu închis):

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0, \quad (2.189)$$

unde indicele *rev* se referă la faptul că procesul este reversibil.

Toate cazurile prezentate până acum sunt cazuri particulare ale egalității (2.189).

Expresia  $\frac{dQ_{rev}}{T}$  este o *diferențială totală exactă* și se notează  $S$  funcția a cărei diferențială totală exactă este, adică:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}. \quad (2.190)$$

Dacă se însumează (se integrează) pe o transformare neciclică mărimea din relația (2.190) se obține variația mărimii  $S$ :

$$\int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} = S_f - S_i = \Delta S. \quad (2.191)$$

Mărimea  $S$  se numește *entropia* sistemului. Se observă ca aceasta este o mărime de stare și că este definită doar pentru stările de echilibru. Într-adevăr relațiile (2.190) și (2.191) sunt adevărate doar pentru transformări reversibile, care reprezintă succesiuni de stări de echilibru.

Aplicând egalitatea Clausius, scrisă sub forma (2.190), ciclului Carnot (format din două izoterme cu temperaturile  $T_1$  și  $T_2$  și două adiabate) reprezentat într-un sistem de coordonate  $(T, S)$  (fig. 2. 5) rezultă succesiv:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^3 \frac{dQ}{T} + \int_3^4 \frac{dQ}{T} + \int_4^1 \frac{dQ}{T} = 0, \quad \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0, \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (2.192)$$

regăsindu-se expresia (2.177).

## 2.10. Principiul II al termodinamicii pentru transformări ireversibile

În cazul *transformărilor ireversibile formularea primară a principiului II al termodinamicii afirmă că într-o transformare ciclică, monotermă și ireversibilă, căldura schimbată de sistem este întotdeauna negativă, deci sistemul cedează întotdeauna căldură.*

În continuare se consideră că sistemul A suferă o transformare ciclică, politermă ireversibilă și se introduce termostatul cu temperatura  $T_0$  și sistemul auxiliar B. Se folosesc aceleași notații pentru căldurile schimbate cu cele  $n$  termostate ca și în cazul transformărilor reversibile. Presupunând că transformările ciclice, biterme suferite de un sistem sunt reversibile se verifică egalitățile (2.182). De asemenea, din punct de vedere experimental se poate aranja astfel încât și egalitățile (2.185) să fie verificate, în așa fel încât transformarea sistemului  $(A + B)$  să fie monotermă. Întrucât transformarea sistemului A este ireversibilă întreaga transformare suferită de sistemul compus  $(A + B)$  este ireversibilă, deci:

$$\sum_{i=1}^n q_{i0} < 0. \quad (2.193)$$

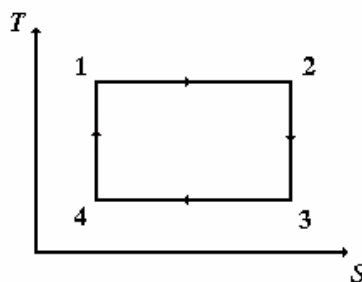


Fig. 2. 5. Reprezentarea ciclului Carnot în coordonate  $(T, S)$ .

Însumând membru cu membru egalitățile (2.184)

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = \frac{\sum_{i=1}^n q_{i0}}{T_0}. \quad (2.194)$$

Numitorul fracției din membrul drept este pozitiv iar numărătorul este negativ. Astfel,

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0. \quad (2.195)$$

Relația (2.196) reprezintă *inegalitatea Clausius* pentru transformări ciclice, politrope și ireversibile. Trecând la limită se obține inegalitatea:

$$\oint \frac{dQ_{irev}}{T} < 0. \quad (2.196)$$

Considerând că transformarea ciclică și ireversibilă este formată dintr-o transformare ireversibilă între stările  $i$  și  $f$  și se închide printr-o transformare reversibilă între stările  $f$  și  $i$  rezultă:

$$\oint \frac{dQ_{irev}}{T} = \int_i^f \frac{dQ_{irev}}{T} + \int_f^i \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_i^f \frac{dQ_{irev}}{T} + S_i - S_f < 0, \quad (2.197)$$

de unde

$$\int_i^f \frac{dQ_{irev}}{T} < S_f - S_i. \quad (2.198)$$

Relația (2.198) reprezintă formularea principiului II al termodinamicii pentru procesele ireversibile.

## 2.11. Termodinamica stărilor de echilibru a gazelor

### 2.11.1. Gazul perfect (ideal)

Experiența a arătat că gazele, în condiții de rarefiere suficientă au proprietăți termodinamice foarte asemănătoare, indiferent de natura lor chimică. S-a introdus, astfel, conceptul de *gaz perfect (ideal)*, care nu este realizat riguros pentru nici un gaz real în toate condițiile de presiune și temperatură, dar care constituie o aproximație a proprietăților gazelor reale care este cu atât mai bună cu cât condiția de rarefiere este mai bine asigurată.

Gazul perfect (ideal) este caracterizat prin două proprietăți ale stărilor sale de echilibru termodinamic:

**a) legea Boyle-Mariotte**, găsită experimental, care reprezintă *ecuația termică de stare*:

$$pV = \nu RT \quad (2.199)$$

și

**b) legea Gay-Lussac**, găsită experimental, care afirmă că energia internă este funcție doar de temperatură și deci nu depinde de volum:

$$E_i = f(T), \quad (2.200)$$

care reprezintă *ecuația calorică de stare*.

Experiența Gay-Lussac prin care s-a pus în evidență proprietatea (2.200) este următoarea: gazul de studiat este introdus în balonul din stânga (fig. 2. 6 a)).

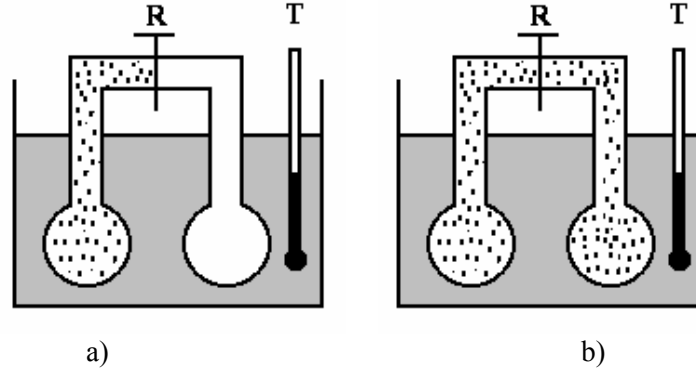


Fig. 2. 6 a), b). Experiența Gay-Lussac.

Se închide robinetul R al tubului de comunicare dintre cele două baloane și se videază cel de-al doilea balon. Sistemul celor două baloane se introduce într-un calorimetru umplut cu un lichid (apă). Se deschide robinetul de comunicare dintre cele două baloane și gazul din primul balon difuzează în cel de-al doilea balon până se obține echilibrul. Se constată că temperatura apei din calorimetru, măsurată cu termometrul T nu variază în decursul acestui proces. Pereții baloanelor fiind presupuși diatermi rezultă că nu s-a făcut schimb de căldură cu exteriorul deoarece temperatura nu a variat (fig. 2. 6 b)). Dar gazul nu a schimbat nici lucru mecanic cu exteriorul deoarece singura intervenție mecanică a fost deschiderea robinetului. Rezultă că nici energia internă a gazului nu a variat. Între stările inițială și finală a gazului energia internă nu a variat deși volumul gazului a variat. Din cele prezentate mai sus rezultă că energia gazului nu depinde de volum.

Principiul I al termodinamicii poate fi scris sub forma:

$$dQ_{rev} = dE_i + pdV = \left( \frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_T dV + pdV = C_V dT + pdV \quad (2.201)$$

pentru că în cazul gazului ideal

$$\left( \frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (2.202)$$

Ținând seama de relația de definiție

$$C_V = \left( \frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_V \quad (2.203)$$

rezultă că:

$$E_i = C_V T + E_{i0}. \quad (2.204)$$

Înlocuind relația (2.201) în expresia principiului II al termodinamicii (2.190) se obține:

$$dS = \nu \frac{C_V(T)}{T} dT + \frac{pdV}{T} = \nu \frac{C_V(T)}{T} dT + \nu \frac{RdV}{V} \quad (2.205)$$

care după integrare conduce la:

$$\Delta S_{12} = \nu \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.206)$$

Relația (2.205) poate fi scrisă și sub forma:

$$dS = \nu \frac{C_V(T)}{T} dT + \frac{d(pV) - Vdp}{T} = \frac{[C_V(T) + \nu R]dT}{T} - \nu \frac{Rdp}{p}. \quad (2.207)$$

În urma integrării relației (2.207) se obține:

$$\Delta S_{12} = \nu \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T) + \nu R}{T} dT - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.208)$$

Dacă  $C_V(T)$  este constantă pentru entropia gazului se pot scrie următoarele relații

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0 \quad (2.209)$$

sau

$$\begin{aligned} S &= \nu(C_V + R) \ln T - \nu R \ln p + S'_0 \\ &= \nu C_p \ln T - \nu R \ln p + S'_0, \end{aligned} \quad (2.210)$$

între constantele de integrare existând relația:

$$S'_0 = S_0 + \nu R \ln R. \quad (2.211)$$

### 2.11.2. Amestecuri de gaze perfecte (ideale)

Gazele ideale, dacă nu reacționează între ele, se pot amesteca în orice proporții. Pentru analiza procesului de amestecare se consideră două gaze diferite, închise inițial în două compartimente separate, având volumele  $V_1$  și  $V_2$  ale unui recipient înconjurat cu un înveliș adiabatic. Presupunând că cele două gaze sunt caracterizate în starea inițială de aceeași presiune  $p$  și respectiv temperatură  $T$ , ecuațiile termice de stare se scriu sub forma:

$$pV_1 = \nu_1 RT \text{ și } pV_2 = \nu_2 RT \quad (2.212)$$

În urma îndepărtării peretelui despărțitor dintre cele două compartimente (ceea ce se poate face fără efectuare de lucru mecanic, deplasând peretele în planul propriu) începe un *proces de difuzie* a fiecărui gaz spre compartimentul ocupat de celălalt gaz. Procesul este ireversibil și conduce la o stare finală de echilibru în care temperatura și presiunea rămân neschimbate. Înainte de amestecare entropiile celor două gaze sunt:

$$S_1 = \nu_1 C_V \ln T + \nu_1 R \ln V_1 + S_{01} \quad (2.213)$$

și

$$S_2 = \nu_2 C_V \ln T + \nu_2 R \ln V_2 + S_{02}, \quad (2.214)$$

iar după amestecare

$$S = (\nu_1 + \nu_2) C_V \ln T + (\nu_1 + \nu_2) R \ln(V_1 + V_2) + S_0. \quad (2.215)$$

Variația entropiei gazelor prin amestecare este:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{amestec}} &= S - (S_1 + S_2) = (\nu_1 + \nu_2) C_V \ln T + (\nu_1 + \nu_2) R \ln(V_1 + V_2) - \\ &\quad - \nu_1 R \ln V_1 - \nu_2 R \ln V_2 + (S_0 - S_{01} - S_{02}) = \\ &= R \ln \frac{(V_1 + V_2)^{\nu_1 + \nu_2}}{V_1^{\nu_1} V_2^{\nu_2}} + (S_0 - S_{01} - S_{02}). \end{aligned} \quad (2.216)$$

Procesul de amestecare fiind ireversibil entropia sistemului crește.

### 2.11.3. Gazul Van der Waals

Ecuația termică de stare a gazului real Van der Waals

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2}\right)(V - v \cdot b) = vRT \quad (2.217)$$

se poate rescrie ordonând termenii după puterile volumului:

$$pV^3 - (vpb + vRT)V^2 + v^2 aV - v^3 ab = 0. \quad (2.218)$$

Valoarea  $V_c$  pentru care ecuația (2.218) are valori confundate se numește *volum critic*. Ecuația (2.218) poate fi rescrisă și sub forma:

$$(V - V_c)^3 = 0 \text{ sau } V^3 - 3V^2 V_c + 3V V_c^2 - V_c^3 = 0. \quad (2.219)$$

Comparând coeficienții puterilor lui  $V$  în relațiile (2.318) și (2.319), rezultă ecuațiile:

$$3V_c = \frac{vpb + vRT_c}{p_c} \quad (2.220)$$

$$3V_c^2 = \frac{v^2 a}{p_c} \quad (2.221)$$

$$V_c^3 = \frac{v^3 ab}{p_c}. \quad (2.222)$$

Din ecuațiile (2.220)-(2.222), rezultă:

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{v^3 a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8v^2 a}{27b^2 R}, \quad (2.223)$$

care reprezintă *parametrii punctului critic* (starea în care coexistă starea lichidă cu cea gazoasă). Se observă că pentru  $V_c$  se anulează și derivata întâi și derivata a doua în  $V$  (relația (2.219)), deci apare un punct de inflexiune (fig. 2. 7).

În intervalul AB pe izoterma cu  $T < T_c$  stările unui gaz real sunt de neechilibru și gazul se află în stare lichidă (condensată). Stările de echilibru se află pe dreapta AB (izotermele Andrews). Stările reprezentate prin punctele de pe porțiunile MB și Am ale izotermei Van der Waals sunt realizabile practic. Cele de pe porțiunea MB se numesc *stări ale vaporilor suprasaturați*, iar cele de pe porțiunea Am se numesc *stări ale lichidului supraîncălzit*.

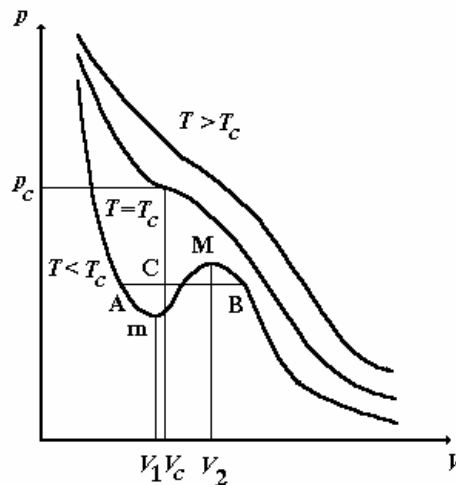


Fig. 2. 7. Izotermele Andrews.

Căldura schimbată de un gaz Van der Waals se scrie:

$$dQ_{rev} = C_V dT + \lambda dV \quad (2.224)$$

unde  $C_V$  este *capacitatea calorică la volum constant* și  $\lambda$  este *căldura latentă de variație a volumului*. Principiile I și II ale termodinamicii se scriu sub forma:

$$dE_i = dQ_{rev} - d\mathcal{L} = C_V dT + (\lambda - p) dV \quad (2.225)$$

și respectiv

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\lambda}{T} dV. \quad (2.226)$$

Întrucât atât  $dE_i$  cât și  $dS$  sunt diferențiale totale exacte, din relațiile (2.225) și (2.226), rezultă:

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial(\lambda - p)}{\partial T} \quad (2.227)$$

și

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{C_V}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\lambda}{T} \right), \quad (2.228)$$

de unde

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T}, \quad (2.229)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{\lambda}{T}. \quad (2.230)$$

Din relațiile (2.229) și (2.330) se obține:

$$\lambda = T \frac{\partial p}{\partial T}, \quad (2.231)$$

astfel că:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} = \frac{\partial p}{\partial T} + T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}. \quad (2.232)$$

Înlocuind relația (2.232) în (2.230) rezultă:

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}. \quad (2.233)$$

Din ecuația gazului real Van der Waals se poate calcula

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2} = 0, \quad (2.234)$$

iar

$$\lambda = \frac{\nu RT}{V - \nu b} \quad (2.235)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = 0. \quad (2.236)$$

Din relația (2.233) rezultă că  $C_V$  este funcție numai de temperatură. Înlocuind relațiile (2.235) și (2.236) în expresiile principiilor termodinamicii (2.225) și (2.226), rezultă:

$$dE_i = C_V(T) dT + \frac{\nu^2 a}{V^2} dV \quad (2.237)$$

și

$$dS = \frac{C_V(T)}{T}dT + \frac{\nu R}{V - \nu b}dV. \quad (2.238)$$

În urma integrării ecuațiilor (2.237) și (2.238) pentru energia internă  $\mathcal{E}_i$  și respectiv entropia  $S$  se obțin expresiile:

$$\mathcal{E}_i(T, V) = \nu \int C_V(T)dT - \frac{\nu^2 a}{V} \quad (2.239)$$

și

$$S(T, V) = \nu \int \frac{C_V(T)}{T}dT + \nu R \ln(V - \nu b). \quad (2.240)$$

În intervalele de temperatură în care  $C_V$  este practic constantă rezultă:

$$\mathcal{E}_i(T, V) = \nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V} + \mathcal{E}_{i0} \quad (2.241)$$

și

$$S(T, V) = \nu C_V \ln T + \nu R \ln(V - \nu b) + S_0. \quad (2.242)$$

Entalpia gazului Van der Waals se calculează cu ajutorul relației:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \mathcal{E}_i + pV &= \int C_V(T)dT - \frac{\nu^2 a}{V} + \frac{\nu RTV}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V} \\ &= \int C_V(T)dT + \frac{\nu RTV}{V - \nu b} - \frac{2\nu^2 a}{V}. \end{aligned} \quad (2.243)$$

Expresia:

$$\left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right)_T = -\frac{\nu^2 b RT}{(V - \nu b)^2} + \frac{2\nu^2 a}{V^2} = -\frac{\nu b}{V - \nu b} \left( p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) + \frac{2\nu^2 a}{V^2} \quad (2.244)$$

satisface condiția

$$\left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right)_T > 0 \quad (2.245)$$

dacă:

$$p < \frac{2\nu^2 a}{b} \cdot \frac{V - \frac{3\nu b}{2}}{V^2}. \quad (2.246)$$

Reprezentând stările în planul  $(p, V)$  curba dată de ecuația:

$$p = \frac{2\nu^2 a}{b} \cdot \frac{V - \frac{3\nu b}{2}}{V^2} \quad (2.247)$$

se numește *curba de inversiune* (fig. 2. 8).

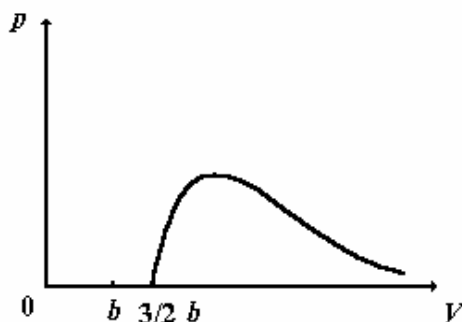


Fig. 2. 8. Curba de inversiune.

Când starea gazului este reprezentată printr-un punct situat sub curba de inversiune, atunci  $\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V}\right)_T > 0$ , iar  $\Delta T$  și  $\Delta p$  au același semn, deci prin scăderea presiunii scade și temperatura. Pentru stările reprezentate prin punctele situate deasupra curbei de inversiune, gazul se încălzește în urma scăderii presiunii. *Procesul Joule-Thomson reprezintă un proces ireversibil de destindere (scădere a presiunii) adiabatică.* Astfel de procese servesc pentru răcirea până la lichefiere a gazelor. Dar răcirea nu se produce decât pentru stări situate sub curba de inversiune. Dacă în condiții normale de presiune și temperatură  $(p_0, T_0)$  această cerință nu este îndeplinită (așa cum se întâmplă, de exemplu pentru hidrogen), atunci gazul trebuie să fie răcit în prealabil prin alte procedee înainte de a trece la răcirea prin destindere adiabatică Joule-Thomson.

## 2.12. Funcțiile termodinamice; ecuațiile caracteristice generale

### 2.12.1. Stări de echilibru. Legătura dintre ecuațiile termice și calorice de stare

Stările de echilibru ale sistemelor termodinamice sunt complet determinate de valorile pe care le iau variabilele de poziție  $a_1, \dots, a_n$  și parametrul termodinamic. Inițial s-a considerat că această nouă variabilă este energia. Ecuațiile caracteristice ale sistemului termodinamic în acest caz sunt:

$$T = T(\mathcal{E}_i, a_1, \dots, a_n), \quad (2.248)$$

$$A_i = A_i(\mathcal{E}_i, a_1, \dots, a_n) \quad (2.249)$$

unde  $T$  și  $A_i$  reprezintă temperatura și respectiv variabilele de forță, iar  $\mathcal{E}_i$  este energia internă. Ecuațiile caracteristice (2.248)-(2.249) mai pot fi scrise și sub forma:

$$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_i(T, a_1, \dots, a_n), \quad (2.250)$$

$$A_i = A_i(T, a_1, \dots, a_n). \quad (2.251)$$

Dacă ecuațiile (2.249) și (2.251) pot fi rezolvate față de variabilele  $a_i$ , atunci variabilele de forță pot fi considerate ca variabile independente pentru determinarea stării sistemului și se obțin noi ecuații caracteristice în care  $A_1, \dots, A_n$  apar ca variabile independente. Este evident că toate aceste ecuații sunt echivalente între ele. Lucrul mecanic efectuat de sistem într-o transformare elementară reversibilă în care sistemul trece printr-o succesiune de stări de echilibru este dat de relația:

$$d\mathcal{L}_{rev} = \sum_{i=1}^n A_i da_i. \quad (2.252)$$

În relația (2.252) caracterul reversibil se manifestă prin aceea că în membrul drept variabilele  $A_i$  corespund stărilor de echilibru, deci cele date de ecuațiile caracteristice. Principiile I și respectiv II ale termodinamicii pot fi scrise sub forma:

$$d\mathcal{E}_i = dQ_{rev} - d\mathcal{L}_{rev} \quad (2.253)$$

și

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}. \quad (2.254)$$

Eliminând  $dQ_{rev}$  între relațiile (2.253) și (2.254) rezultă:

$$dS = \frac{d\mathcal{E}_i + \sum_{i=1}^n A_i da_i}{T}. \quad (2.255)$$

Relația (2.255) se numește *formula (ecuația) fundamentală a termodinamicii*. Există mai multe moduri de scrie ecuațiile caracteristice.

### 2.12.2. Entropia

Expresia (2.255) sugerează alegerea ca variabile independente a energiei interne,  $\mathcal{E}_i$  și a variabilelor de poziție,  $a_i$ , deci entropia poate fi scrisă sub forma:

$$S = S(\mathcal{E}_i, a_i). \quad (2.256)$$

Calculând diferențiala entropiei din (2.256)

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}_i} \right)_{a_i} d\mathcal{E}_i + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_{\mathcal{E}_i, a_l, l \neq i} da_i \quad (2.257)$$

și comparând relațiile (2.255) și (2.257) rezultă ecuația calorică de stare:

$$\frac{1}{T} = \left[ \frac{\partial S(\mathcal{E}_i, a_i)}{\partial \mathcal{E}_i} \right]_{a_i} \quad (2.258)$$

și respectiv ecuația termică de stare:

$$A_i = T \left[ \frac{\partial S(\mathcal{E}_i, a_i)}{\partial a_i} \right]_{\mathcal{E}_i, a_l, l \neq i}. \quad (2.259)$$

### 2.12.3. Energia liberă

Alegerea variabilelor  $\mathcal{E}_i$  și  $a_i$  ca variabile independente nu este întotdeauna comodă. Pentru a exprima ecuațiile caracteristice funcție de parametrul temperatură,  $T$  în loc de energia internă,  $\mathcal{E}_i$  în relația (2.256) se înlocuiește:

$$TdS = d(TS) - SdT, \quad (2.260)$$

rezultând

$$d(TS) - SdT = d\mathcal{E}_i + \sum_{i=1}^n A_i da_i \quad (2.261)$$

sau

$$d(\mathcal{E}_i - TS) = -SdT - \sum_{i=1}^n A_i da_i. \quad (2.262)$$

În relația (2.255) se poate introduce o nouă funcție termodinamică

$$F = \mathcal{E}_i - TS. \quad (2.263)$$

numită *energie liberă* a sistemului astfel că ecuația fundamentală a termodinamicii devine:

$$dF = -SdT - \sum_{i=1}^n A_i da_i. \quad (2.264)$$

unde

$$F = F(T, a_i). \quad (2.265)$$

Diferențiind funcția  $F(T, a_i)$ :

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_{T, a_l, l \neq i} da_i. \quad (2.266)$$

și comparând relațiile (2.264) și (2.266) rezultă ecuația:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a_i}, \quad (2.267)$$

precum și ecuațiile termice de stare:

$$A_i = - \left( \frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_{T, a_l, l \neq i}. \quad (2.268)$$

Explicitând energia internă și relația de definiție a energiei libere se obține ecuația calorică de stare sub forma:

$$\mathcal{E}_i = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a_i}. \quad (2.269)$$

#### 2.12.4. Entalpia liberă

Alegând variabilele de forță și temperatura ca variabile independente și înlocuind

$$\sum_{i=1}^n A_i da_i = d \left( \sum_{i=1}^n A_i a_i \right) - \sum_{i=1}^n a_i dA_i. \quad (2.270)$$

în relația (2.264), se obține

$$d \left( F + \sum_{i=1}^n A_i a_i \right) = -SdT + \sum_{i=1}^n a_i dA_i. \quad (2.271)$$

unde

$$G = F + \sum_{i=1}^n A_i a_i = \mathcal{E}_i + \sum_{i=1}^n A_i a_i - TS = \mathcal{H} - TS \quad (2.272)$$

reprezintă *entalpia liberă*.

Astfel,

$$dG = -SdT + \sum_{i=1}^n a_i dA_i. \quad (2.273)$$

Diferențiind funcția  $G(T, A_i)$ :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{A_i} dT + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial G}{\partial A_i} \right)_{T, A_l, l \neq i} dA_i. \quad (2.274)$$

și comparând relațiile (2.273) și (2.274) rezultă ecuația:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{A_i}, \quad (2.275)$$

precum și ecuațiile termice de stare:

$$a_i = \left( \frac{\partial F}{\partial A_i} \right)_{T, A_l, l \neq i}. \quad (2.276)$$

Explicitând energia internă și relația de definiție a entalpiei libere se obține ecuația calorică de stare sub forma:

$$E_i = G + TS - \sum_{i=1}^n A_i a_i = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{A_i} - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial G}{\partial A_i} \right)_{T, A_l, l \neq i} A_i. \quad (2.277)$$

Funcțiile introduse: entropia  $S$ , energia liberă  $F$  și entalpia liberă  $G$  conțin fiecare toate proprietățile termodinamice ale sistemului, deoarece din acestea pot fi deduse toate ecuațiile caracteristice.

## 2.13. Procesele ireversibile

Pentru a studia procesele ireversibile se consideră principiul II al termodinamicii scris sub forma:

$$\int_i^f \frac{dQ_{irev}}{T} < S_f - S_i. \quad (2.278)$$

unde  $T$  nu reprezintă temperatura sistemului (pentru stările de neechilibru prin care trece sistemul în cursul procesului ireversibil nu se poate defini temperatura) ci temperatura termostatului cu care sistemul schimbă căldura  $dQ_{irev}$ , iar stările finală  $f$  și inițială  $i$  sunt stări de echilibru.

### 2.13.1. Creșterea entropiei

Presupunând că în decursul procesului ireversibil sistemul este închis într-un înveliș adiabatic  $dQ_{irev} = 0$ , iar inegalitatea (2.278) se scrie sub forma:

$$S_f > S_i. \quad (2.279)$$

Pe baza celor prezentate mai sus rezultă că în cursul proceselor ireversibile entropia sistemului crește.

### 2.13.2. Scăderea energiei libere

Presupunând că în cursul procesului ireversibil sistemul schimbă căldură cu un singur termostat aflat la temperatura  $T$ , factorul  $\frac{1}{T}$  fiind constant poate fi scos în afara integralei din membrul drept al relației (2.278), adică:

$$\frac{1}{T} \int_i^f dQ_{irev} < S_f - S_i \quad (2.280)$$

sau

$$\int_i^f dQ_{irev} < TS_f - TS_i. \quad (2.281)$$

Membrul stâng al relației (2.281) reprezintă căldura totală pe care sistemul o primește din exterior, deci se poate scrie că:

$$Q_{irev} < TS_f - TS_i. \quad (2.282)$$

Pe baza principiului I al termodinamicii

$$Q_{irev} = E_{if} - E_{ii} + \mathcal{L}_{irev}, \quad (2.283)$$

unde  $\mathcal{L}_{irev}$  este lucrul mecanic efectuat asupra sistemului în acest proces. Ținând seama de relațiile (2.282) și (2.283) rezultă:

$$E_{if} - E_{ii} + \mathcal{L}_{irev} < TS_f - TS_i, \quad (2.284)$$

sau

$$\mathcal{L}_{irev} < (E_{ii} - TS_i) - (E_{if} - TS_f), \quad (2.285)$$

adică

$$\mathcal{L}_{irev} < F_i - F_f. \quad (2.286)$$

Ținând seama de inegalitatea (2.286) rezultă că *lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului înconjurător nu poate depăși o valoare maximă dată de diferența dintre valorile energiei libere în stările inițială și finală, valoarea maximă fiind atinsă pentru transformările reversibile*. Din acest motiv mărimea  $F$  se numește energie liberă, adică scăderea acesteia și nu a energiei interne determină valoarea maximă a lucrului mecanic efectuat de sistem asupra mediului înconjurător. Dacă se impune ca lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului înconjurător să fie nul ( $V = \text{constant}$ ) rezultă că:

$$F_i > F_f. \quad (2.287)$$

Din relația (2.287) rezultă că *în cursul procesului ireversibil energia liberă scade, iar starea finală de echilibru este atinsă când energia liberă atinge valoarea minimă compatibilă cu noile condiții exterioare*.

### 2.13.3. Scăderea entalpiei libere

În continuare se presupune că procesul ireversibil are loc în următoarele condiții:

- sistemul este mereu în contact termic cu un termostat cu temperatura  $T$ , deci se verifică inegalitatea (2.286),
- variabilele de forță sunt constante în tot timpul procesului, adică:

$$\mathcal{L} = \int_i^f d\mathcal{L}_{irev} = \int_i^f \sum_{k=1}^n A_k da_k = \sum_{k=1}^n A_k \int_i^f da_k = \sum_{k=1}^n A_k (a_k^f - a_k^i), \quad (2.288)$$

unde  $a_k^i$  și  $a_k^f$  reprezintă valorile variabilelor de poziție  $a_k$  în stările inițială și respectiv finală.

Înlocuind relația (2.288) în (2.287) și regrupând termenii, se obține:

$$E_{if} + \sum_{k=1}^n A_k a_k^f - TS_f < E_{ii} + \sum_{k=1}^n A_k a_k^i - TS_i, \quad (2.289)$$

din care rezultă că:

$$G_f < G_i \quad (2.290)$$

unde  $G$  este entalpia liberă.

În cazul considerat, inegalitatea (2.290) se reduce la (2.287) dacă a doua condiție impusă este înlocuită prin constanta variabilelor de poziție.

## 2.14. Dependența de masă a funcțiilor termodinamice. Potențialul chimic

În procesele fizice și chimice *un sistem termodinamic poate schimba și substanță cu mediul înconjurător*. Un exemplu banal ar fi condensarea vaporilor de apă din atmosferă.

Pentru a studia din punct de vedere termodinamic un astfel de sistem este necesară extinderea noțiunii de sistem. În exemplul prezentat mai sus, considerând apa ca sistem trebuie să ținem seama de faptul că în starea finală acest sistem conține și obiecte care nu făceau parte din sistem în starea inițială, și anume vaporii condensați.

Generalizarea noțiunii de sistem atrage după sine generalizări convenabile în formularea principiilor termodinamicii, care rezultă în urma considerării sistemului unic, bine definit, a reuniunii sistemului considerat cu toate sistemele cu care schimbă substanță.

Deoarece *în procesul de schimb de substanță cea care se modifică este masa sistemului*, primul pas în studiul acestor procese constă în *analiza dependenței de masă a funcțiilor termodinamice*.

Considerând că sistemul termodinamic este descris de variabilele de poziție,  $V$  și respectiv forță,  $p$  ecuația caracteristică generală a sistemului (2.275) poate fi scrisă sub forma:

$$S = S(V, \mathcal{E}_i, m). \quad (2.291)$$

unde  $m$  este masa sistemului.

În relația (2.291) intervin doar mărimi extensive. Aceasta înseamnă că, dacă se fracționează sistemul în  $n$  părți egale, identice din punct de vedere fizic, fiecare parte va avea volumul, energia internă, masa și entropia egale cu:

$$\frac{V}{n}, \frac{\mathcal{E}_i}{n}, \frac{m}{n}, \frac{S}{n}. \quad (2.292)$$

Dacă se alipesc  $l$  fracțiuni, astfel încât să se construiască un nou sistem acesta va avea volumul, energia internă, masa și entropia egale cu:

$$\frac{l}{n}V, \frac{l}{n}\mathcal{E}_i, \frac{l}{n}m, \frac{l}{n}S. \quad (2.293)$$

Rezultă că:

$$f\left(\frac{l}{n}V, \frac{l}{n}\mathcal{E}_i, \frac{l}{n}m\right) = \frac{l}{n}S = \frac{l}{n}f(V, \mathcal{E}_i, m). \quad (2.294)$$

Notând cu  $k = \frac{l}{n}$  se poate scrie că:

$$f(kV, k\mathcal{E}_i, km) = kf(V, \mathcal{E}_i, m), \quad (2.295)$$

adică funcția  $f$  este omogenă de gradul I față de variabilele de care depinde.

Derivând relația (2.295) în raport cu  $k$  și apoi atribuindu-i lui  $k$  valoarea 1 se obține ecuația Euler pentru funcțiile omogene de gradul I:

$$f(V, \mathcal{E}_i, m) = V \frac{\partial f}{\partial V} + \mathcal{E}_i \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}_i} + m \frac{\partial f}{\partial m}, \quad (2.2966)$$

sau

$$S(V, \mathcal{E}_i, m) = V \frac{\partial S}{\partial V} + \mathcal{E}_i \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}_i} + m \frac{\partial S}{\partial m}. \quad (2.977)$$

Ținând seama că  $S = S(V, \mathcal{E}_i, m)$  diferențiala entropiei este dată de relația:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\mathcal{E}_i, m} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}_i} \right)_{V, m} d\mathcal{E}_i + \left( \frac{\partial S}{\partial m} \right)_{\mathcal{E}_i, V} dm. \quad (2.298)$$

Formularea principiului II al termodinamicii pentru sisteme care nu schimbă substanță cu mediul înconjurător (masa rămâne constantă) conține doar primii doi termeni din relația (2.298), adică:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\mathcal{E}_i, m} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}_i} \right)_{V, m} d\mathcal{E}_i = \frac{p}{T} dV + \frac{d\mathcal{E}_i}{T}. \quad (2.299)$$

Expresiile derivatelor din relația (2.299) se mențin și în cazul când masa este variabilă, adică:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\mathcal{E}_i, m} = \frac{p}{T} \text{ și } \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}_i} \right)_{V, m} = \frac{1}{T}. \quad (2.300)$$

Din relația (2.300) rezultă că  $p$  și  $T$  sunt mărimi intensive, acestea nedepinzând de masă. În cazul celei de-a treia derivate în raport cu masa, din membrul drept al relației (2.300), se introduce o nouă mărime,  $\mu$  numită *potențial chimic*

$$\left( \frac{\partial S}{\partial m} \right)_{\mathcal{E}_i, V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (2.301)$$

Potențialul chimic este tot o mărime intensivă. Înlocuind relațiile (2.301) și (2.300) în (2.298) rezultă:

$$dS = \frac{d\mathcal{E}_i + p dV - \mu dm}{T} \quad (2.302)$$

sau

$$d\mathcal{E}_i = T dS - p dV + \mu dm. \quad (2.303)$$

Comparând relația (2.302) cu cea corespunzătoare principiului I al termodinamicii

$$d\mathcal{E}_i = dQ - d\mathcal{L}, \quad (2.304)$$

termenul  $-\mu dm$  poate fi interpretat ca fiind lucrul mecanic în care masa  $m$  este parametrul de poziție și  $\mu$  este parametrul de forță. Astfel, în cazul unui sistem care schimbă substanță cu mediul înconjurător lucrul mecanic total este dat de relația:

$$(d\mathcal{L}_{rev})_{total} = p dV - \mu dm. \quad (2.305)$$

În concluzie, în cazul unor sisteme care schimbă substanță cu mediul înconjurător apare o nouă formă de schimb de energie cu mediul înconjurător. Expresia potențialului chimic se poate obține înlocuind expresiile derivatelor (2.300) și (2.301) în relația (2.297), adică:

$$S = \frac{\mathcal{E}_i}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu m}{T} \quad (2.306)$$

de unde

$$\mu = \frac{\mathcal{E}_i + pV - TS}{m} = \frac{G}{m} = g(p, T), \quad (2.307)$$

unde  $g(p, T)$  este *entalpia liberă specifică* (*entalpia unității de masă*).

Rescriind relația (2.303) sub forma

$$d(\mathcal{E}_i - TS) = -pdV - SdT + \mu dm, \quad (2.308)$$

unde  $F = \mathcal{E}_i - TS$  este energia liberă, se obține:

$$dF(V, T, m) = -pdV - SdT + \mu dm = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, m} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, m} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial m} \right)_{T, V} dm, \quad (2.309)$$

de unde

$$\mu = \left[ \frac{\partial F(V, T, m)}{\partial m} \right]_{T, V}. \quad (2.310)$$

Relația (2.308) poate fi rescrisă sub forma:

$$dG(p, T, m) = Vdp - SdT + \mu dm, \quad (2.311)$$

de unde rezultă că:

$$\mu = \left[ \frac{\partial G(p, T, m)}{\partial m} \right]_{T, p}. \quad (2.312)$$

## 2.15. Echilibrul între faze

### 2.15.1. Echilibrul stărilor de agregare ale unei substanțe

O substanță pură se poate găsi în diferite *stări de agregare*: gazoasă, lichidă sau solidă. Pentru unele substanțe există mai multe posibilități pentru starea solidă, care diferă între ele prin *structura cristalină*. De exemplu, sulful poate cristaliza sub formă *monoclinică* sau *ortorombică*. Prin *fază*, conform definiției dată de J. W. Gibbs se înțelege o regiune din spațiu ocupată de o anumită substanță care este *omogenă*, adică are aceleași proprietăți fizice și chimice în toate punctele regiunii. Pentru a studia *echilibrul a două faze* distincte ale aceleiași substanțe chimice pure se consideră mai întâi o stare inițială în care cele două faze se află în două compartimente ale unui cilindru separate printr-un piston, iar cilindrul este înconjurat de un perete adiabatic. Pistonul este inițial blocat și acoperit cu un strat adiabatic care împiedică schimbul de căldură între cele două compartimente (fig. 2. 9). Notând cu  $m_1$ ,  $m_2$  masele substanței,  $V_1$ ,  $V_2$  volumele și respectiv  $\mathcal{E}_{i1}$ ,  $\mathcal{E}_{i2}$  energiile interne corespunzătoare celor două faze, pentru sistemul total format din cele două faze se poate exprima masa, volumul și energia internă sub forma:

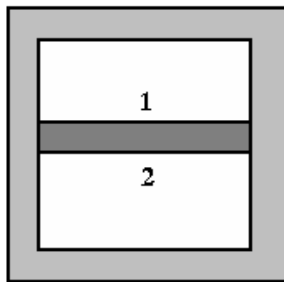
$$m = m_1 + m_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad \mathcal{E}_i = \mathcal{E}_{i1} + \mathcal{E}_{i2} \quad (2.313)$$

Presupunând că în starea inițială fiecare fază se găsește în echilibru termodinamic entropiile celor două faze sunt

$$S_1 = S_1(V_1, \mathcal{E}_{i1}, m_1) \text{ și } S_2 = S_2(V_2, \mathcal{E}_{i2}, m_2), \quad (2.314)$$

iar entropia totală a sistemului este

$$S = S_1 + S_2 = S_1(V_1, \mathcal{E}_{i1}, m_1) + S_2(V_2, \mathcal{E}_{i2}, m_2). \quad (2.315)$$



**Fig. 2. 9.** Reprezentarea schematică a sistemului total obținut prin reunirea a două sisteme aflate în două faze diferite.

Starea inițială a sistemului total compus din cele două faze este una de *echilibru împiedicat* deoarece nu poate avea loc nici schimb de căldură, nici de lucru mecanic și nici de substanță între cele două faze. Presupunând că la un moment dat se îndepărtează stratul adiabetic de pe piston devine posibil schimbul de căldură între cele două faze. Sistemul total, fiind izolat adiabetic de exterior, va evolua spre o stare finală de echilibru care corespunde unui maxim al entropiei. În cursul acestui proces  $V_1$ ,  $m_1$ ,  $V_2$ ,  $m_2$  rămân constante, iar  $\mathcal{E}_{i1}$  și  $\mathcal{E}_{i2}$  variază astfel încât energia totală,  $\mathcal{E}_i$  să rămână constantă.

Maximul entropiei se obține anulând derivata entropiei (2.314) în raport cu variabila  $\mathcal{E}_i$ . Diferențiala entropiei este dată de relația:

$$dS = \left( \frac{\partial S_1}{\partial \mathcal{E}_{i1}} \right) d\mathcal{E}_{i1} + \left( \frac{\partial S_2}{\partial \mathcal{E}_{i2}} \right) d\mathcal{E}_{i2}. \quad (2.316)$$

Ținând seama că  $\mathcal{E}_{i1} + \mathcal{E}_{i2} = \text{constant}$ , rezultă:

$$d\mathcal{E}_{i1} + d\mathcal{E}_{i2} = 0, \quad (2.317)$$

de unde  $d\mathcal{E}_{i1} = -d\mathcal{E}_{i2}$ , astfel că:

$$dS = \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial \mathcal{E}_{i1}} \right) - \left( \frac{\partial S_2}{\partial \mathcal{E}_{i2}} \right) \right] d\mathcal{E}_{i1}, \quad (2.318)$$

iar din condiția:

$$\frac{dS}{d\mathcal{E}_{i1}} = \left( \frac{\partial S_1}{\partial \mathcal{E}_{i1}} \right) - \left( \frac{\partial S_2}{\partial \mathcal{E}_{i2}} \right) = 0, \quad (2.319)$$

se obține:

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial \mathcal{E}_{i1}} \right) = \left( \frac{\partial S_2}{\partial \mathcal{E}_{i2}} \right), \quad (2.320)$$

care, ținând cont de relația (2.258), conduce la:

$$T_1 = T_2. \quad (2.321)$$

Dacă condiția (2.320) este îndeplinită atunci se spune că se realizează *echilibrul termic între faze*.

În continuare se deblochează pistonul dintre cele două compartimente (fig. 2. 9) astfel încât volumul celor două compartimente să poată varia, iar volumul total  $V = V_1 + V_2$  să rămână constant. Pe baza unui raționament identic cu cel prezentat anterior se ajunge la concluzia că starea finală de echilibru rezultată în urma anulării derivatei entropiei  $S$  în raport cu volumul  $V_1$  este atinsă atunci când

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right) = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right), \quad (2.322)$$

ceea ce înseamnă

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}. \quad (2.323)$$

Dacă echilibrul termic a fost realizat ( $T_1 = T_2$ ) rezultă că:

$$p_1 = p_2, \quad (2.324)$$

iar în acest caz se spune că este realizat *echilibrul mecanic între cele două faze*.

În continuare se îndepărtează pistonul dintre cele două compartimente (fig. 2. 9) astfel încât între cele două compartimente să se poată efectua și schimb de substanță cu condiția ca masa totală  $m = m_1 + m_2$  să rămână constantă. Pe baza aceluiași raționament se ajunge la concluzia că starea finală de echilibru rezultată în urma anulării derivatei entropiei  $S$  în raport cu masa  $m_1$  este atinsă atunci când

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial m_1}\right) = \left(\frac{\partial S_2}{\partial m_2}\right), \quad (2.325)$$

ceea ce înseamnă

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}. \quad (2.326)$$

Dacă echilibrul termic a fost realizat ( $T_1 = T_2$ ) rezultă că:

$$\mu_1 = \mu_2, \quad (2.327)$$

iar în acest caz se spune că este realizat *echilibrul chimic între cele două faze*, deși procesul de trecere a unei substanțe dintr-o fază în alta nu este considerat ca un proces chimic. *Echilibrul termodinamic între cele două faze este realizat atunci când sunt realizate cele trei echilibre parțiale: termic, mecanic și chimic exprimate prin egalitatea temperaturilor, presiunilor și potențialelor chimice*. Întrucât pentru substanțele pure potențialul chimic este egal cu entalpia liberă specifică condiția (2.327) mai poate fi scrisă și sub forma:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T), \quad (2.328)$$

în care s-a presupus că echilibrele termic și mecanic sunt realizate, deci fazele au aceeași temperatură și presiune. Dacă condiția (2.328) nu este realizată, atunci substanța trece din faza cu potențialul chimic mai mare în faza cu potențialul chimic mai mic până la egalizarea acestora. Reprezentând grafic stările sistemului prin puncte într-o diagramă presiune-temperatură, atunci ecuația (2.328) corespunde unei anumite curbe în planul respectiv numită *curba de echilibru*. Punctele situate de-a lungul curbei reprezintă stări în care cele două faze pot coexista în echilibru (fig. 2. 10). Punctele din regiunea în care  $g_1 < g_2$  (sau  $g_2 < g_1$ ) reprezintă stări în care sunt stabile numai faza 1, respectiv faza 2.

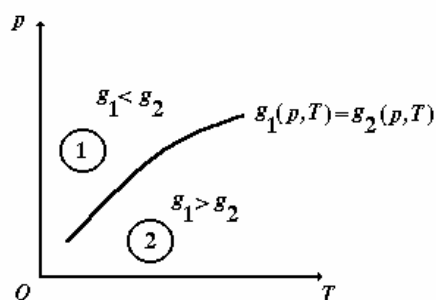


Fig. 2. 10. Curba de echilibru.

S-a constatat că la o temperatură dată  $T$ , cele două faze pot fi în echilibru numai la o anumită presiune bine definită  $p$ , acest fapt explicând porțiunea rectilinie orizontală AB a izotermelor Andrews (fig. 2. 7) în care fazele gazoasă și lichidă se află în echilibru.

### 2.15.2. Ecuația Clausius-Clapeyron

Condiția (2.328), scrisă sub această formă, ca o condiție de echilibru între două faze este greu de folosit deoarece entalpia liberă a unei substanțe este greu accesibilă măsurării directe. Pentru a deduce din relația (2.328) o condiție diferențială mai ușor de folosit se consideră două stări de pe curba de echilibru de coordonate  $(p, T)$  și respectiv  $(p + dp, T + dT)$  (fig. 2. 10). Condiția de echilibru pentru cele două puncte este:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T), \quad (2.329)$$

$$g_1(p + dp, T + dT) = g_2(p + dp, T + dT). \quad (2.330)$$

Dezvoltând în serie funcțiile  $g_1(p + dp, T + dT)$  și respectiv  $g_2(p + dp, T + dT)$  din ecuația (2.330) în jurul punctului de coordonate  $(p, T)$  și considerând numai primii doi termeni, rezultă:

$$g_1(p + dp, T + dT) \approx g_1(p, T) + \frac{\partial g_1}{\partial p} dp + \frac{\partial g_1}{\partial T} dT + \dots, \quad (2.331)$$

$$g_2(p + dp, T + dT) \approx g_2(p, T) + \frac{\partial g_2}{\partial p} dp + \frac{\partial g_2}{\partial T} dT + \dots \quad (2.332)$$

Din relațiile (2.330), (2.331) și (2.332), se obține:

$$\frac{\partial g_1}{\partial p} dp + \frac{\partial g_1}{\partial T} dT = \frac{\partial g_2}{\partial p} dp + \frac{\partial g_2}{\partial T} dT. \quad (2.333)$$

Ținând seama că :

$$g_1 = e_{i1} + pv_1 - Ts_1 \text{ și } g_2 = e_{i2} + pv_2 - Ts_2 \quad (2.334)$$

unde  $e_{i1}$  și  $e_{i2}$  reprezintă *energiile interne specifice*,  $v_1$  și  $v_2$  sunt *volumele specifice*, iar  $s_1$  și  $s_2$  sunt *entropiile specifice*, rezultă:

$$\frac{\partial g_1}{\partial p} = v_1, \quad \frac{\partial g_1}{\partial T} = -s_1, \quad \frac{\partial g_2}{\partial p} = v_2, \quad \frac{\partial g_2}{\partial T} = -s_2. \quad (2.335)$$

Înlocuind derivatele (2.335) în condiția (2.333) se obține:

$$(v_1 - v_2)dp = (s_1 - s_2)dT. \quad (2.336)$$

Din principiul I al termodinamicii scris sub forma

$$s_1 - s_2 = \int_2^1 \frac{dq_{rev}}{T} \quad (2.337)$$

unde  $dq_{rev}$  este *căldura specifică* schimbată de sistem când trece din faza 2 în faza 1, rezultă:

$$s_1 - s_2 = \frac{1}{T} \int_2^1 dq_{rev} = \frac{\lambda}{T}. \quad (2.338)$$

În relația (2.338)  $\lambda$  reprezintă *căldura latentă specifică* necesară unității de masă pentru a trece din faza 2 în faza 1. Ținând seama de relația (2.337) condiția (2.336) poate fi scrisă sub forma :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_1 - v_2)}, \quad (2.339)$$

care reprezintă *ecuația Clausius-Clapeyron*. Ecuația (2.339) poate fi aplicată de exemplu în cazul apei, considerând că faza 2 este cea lichidă, iar faza 1 este cea gazoasă. În acest caz  $\lambda$  este pozitiv, volumul specific al stării gazoase,  $v_1$  este mult mai mare decât volumul specific al stării lichide,  $v_2$ . Membrul drept al ecuației (2.339) fiind pozitiv rezultă că presiunea și temperatura variază în același sens. Astfel, la o presiune mai mică decât cea atmosferică apa fierbe la o temperatură sub valoarea  $T_f = 373$  K. Dacă faza 2 este cea solidă (gheața) și faza 1 este cea lichidă,  $\lambda$  rămâne pozitiv, iar volumul specific  $v_2$  este mai mare decât  $v_1$  (gheața plutește pe suprafața apei, deci are o densitate mai mică și respectiv un volum specific mai mare decât apa). Membrul drept al ecuației (2.339) fiind negativ rezultă că presiunea și temperatura variază în sens opus. Aplicând gheții o presiune mai mare decât o atmosferă aceasta se topește la o temperatură mai coborâtă ca  $T_0 = 273$  K.

### 2.15.3. Puncte triple

Considerând trei faze distincte ale unei substanțe chimice pure, notate prin indicii 1, 2 și 3, cărora le corespund potențialele chimice (entalpiile libere specifice)  $g_1(p, T)$ ,  $g_2(p, T)$  și  $g_3(p, T)$ , presupuse cunoscute ca funcții de variabile  $p$  și  $T$ , există în general o pereche unică de valori numerice ale acestor variabile pentru care sunt satisfăcute ecuațiile:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T), \quad (2.340)$$

$$g_1(p, T) = g_3(p, T). \quad (2.341)$$

Atunci când presiunea și temperatura iau aceste valori, faza 1 se găsește în echilibru atât cu faza 2 cât și cu faza 3. Din relațiile (2.340) și (2.341) rezultă că:

$$g_2(p, T) = g_3(p, T), \quad (2.342)$$

adică și fazele 2 și 3 sunt în echilibru, ceea ce este de altfel o consecință a tranzitivității echilibrului termic. Starea în care pot exista în echilibru cele trei faze se numește *punct triplu*. Într-o diagramă  $(p, T)$  în punctul triplu se întâlnesc cele trei curbe, de-a lungul cărora pot coexista în echilibru câte două din cele trei faze (fig. 2. 11). Se observă că, dacă două dintre faze sunt respectiv *faza lichidă* și *faza gazoasă*, *curba de echilibru respectivă începe în punctul triplu M și se termină în punctul critic C*, deoarece, ocolind punctul critic, se poate trece în mod continuu din starea lichidă în cea gazoasă și reciproc.

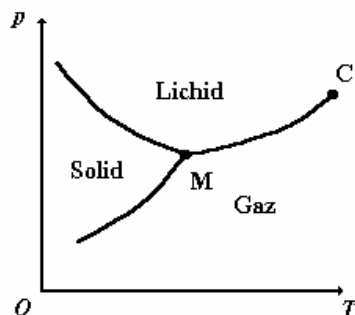


Fig. 2. 11. Punctul triplu.

Dacă substanța considerată poate avea mai mult decât trei faze distincte, atunci aceasta are mai multe puncte triple, anume cele în care coexistă câte trei din fazele posibile. Aceasta se întâmplă dacă, în starea solidă, substanța poate avea faze care diferă prin structura cristalină. Diferitele puncte triple sunt cele în care pot coexista în echilibru câte trei din fazele posibile. Se observă că nu pot exista puncte cvadruple (sau de ordin mai înalt) deoarece cele două variabile  $p$  și  $T$  ar trebui să satisfacă un sistem de mai mult decât două ecuații, sistem care în general este incompatibil.

#### 2.15.4. Tranziții de fază de ordinul doi

*Tranzițiile de fază* prezentate în paragrafele 2.15.2 și 2.15.3 se caracterizează printr-o delimitare netă între faze, separarea fiind realizată prin curba de echilibru din fig. 2. 10 ale cărei puncte sunt supuse condiției:

$$g_1(p, T) = g_2(p, T). \quad (2.343)$$

Planele tangente la suprafețele  $g_1(p, T)$  și  $g_2(p, T)$  sunt distincte, ceea ce se traduce prin discontinuitatea derivatelor de ordinul I, adică

$$v_1 \neq v_2 \text{ unde } v_1 = \left( \frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T, \quad v_2 = \left( \frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T \quad (2.344)$$

și

$$s_1 \neq s_2 \text{ unde } s_1 = - \left( \frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p, \quad s_2 = - \left( \frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p. \quad (2.345)$$

Aceste tranziții numite de ordinul I sunt caracterizate printr-o discontinuitate a volumului specific, asociindu-li-se și o căldură latentă  $\lambda_{1 \rightarrow 2}$  definită prin relația:

$$s_1 - s_2 = \frac{\lambda_{1 \rightarrow 2}}{T}. \quad (2.346)$$

Evident, toate derivatele de ordin superior sunt discontinue ceea ce se traduce și prin discontinuitatea capacității calorice la presiune constantă, definită prin relația:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.347)$$

unde

$$H = G + TS = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (2.348)$$

reprezintă entalpia sistemului, astfel că

$$C_p = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p . \quad (2.349)$$

Ținând seama de relația (2.349) căldura specifică la presiune constantă se scrie sub forma:

$$c_p = \frac{C_p}{m} = -T \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p . \quad (2.350)$$

De asemenea, prezintă o discontinuitate și *coeficientul de compresibilitate*, definit prin relația:

$$\beta = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T . \quad (2.351)$$

Evident și alte mărimi definite cu ajutorul derivatelor entalpiei libere specifice prezintă discontinuități. *Tranzițiile de fază de ordinul II sunt caracterizate de o variație continuă a derivatelor entalpiei libere specifice.* În cazul acestor tranziții de fază în afara continuității entalpiei libere specifice

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \quad (2.352)$$

pentru cele două faze mai trebuie impusă și condiția de continuitate a derivatelor parțiale de ordinul I, adică:

$$\left( \frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T \text{ sau } v_1 = v_2 , \quad (2.353)$$

și

$$\left( \frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p \text{ sau } s_1 = s_2 . \quad (2.354)$$

Discontinuitățile apar pentru derivatele de ordin superior. În acest caz căldura latentă de tranziție

$$\lambda_{1 \rightarrow 2} = T(s_1 - s_2) = 0 , \quad (2.355)$$

iar relația Clausius nu mai are sens.

### 2.15.5. Relațiile Ehrenfest

Pentru a deduce o condiție care să caracterizeze tranzițiile de fază de ordinul II se poate repeta raționamentul făcut în cazul relației Clausius considerându-se continuitatea derivatelor de ordinul I, adică:

$$dv_1 = \left( \frac{\partial v_1}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p dT = dv_2 = \left( \frac{\partial v_2}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p dT \quad (2.356)$$

și

$$ds_1 = \left( \frac{\partial s_1}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial s_1}{\partial T} \right)_p dT = ds_2 = \left( \frac{\partial s_2}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial s_2}{\partial T} \right)_p dT . \quad (2.357)$$

Derivata  $\frac{dp}{dT}$  poate fi exprimată cu ajutorul coeficienților de dilatație volumică,  $\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$  și a celui de compresibilitate,  $\beta = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ . Pe baza celor

prezentate în paragraful 2.12.4 entalpia liberă specifică

$$dg = -s dT + v dp \quad (2.358)$$

are o diferențială totală exactă, deci

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T. \quad (2.359)$$

Ecuția fundamentală a termodinamicii poate fi scrisă și sub forma:

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{c_p dT + \lambda_p dp}{T} = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.360)$$

În urma împărțirii ecuațiilor (2.356) și (2.357) la  $dT$  și ținând seama de (2.359) și (2.360) se obțin relațiile Ehrenfest sub forma:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\beta_1 - \beta_2} = \frac{c_{p1} - c_{p2}}{Tv(\alpha_1 - \alpha_2)}. \quad (2.361)$$

Realizarea efectivă a condițiilor matematice de continuitate a derivatelor de ordinul I a entalpiei libere specifice este poate fi aplicată în cazul modelului fenomenologic elaborat de Lev Landau pentru tranzițiile de fază de ordinul II.

## 2.16. Procese termodinamice în dielectrici și magnetici

### 2.16.1. Relații termodinamice în dielectrici

Ținând seama de expresia lucrului mecanic elementar de polarizare efectuat de un câmp electric exterior asupra unui sistem termodinamic (relația (2.12)) *lucrul mecanic efectuat de sistemul termodinamic asupra câmpului electric* este:

$$d\mathcal{L}_p = -V \vec{E} \cdot d\vec{D}. \quad (2.362)$$

Presupunând că masa și volumul sistemului termodinamic sunt constante, singurul parametru extern rămâne inducția electrică  $\vec{D}$ , iar parametrul intern corespunzător este intensitatea câmpului electric,  $\vec{E}$ . Diferențiala energiei libere a sistemului termodinamic este:

$$dF = d(\mathcal{E}_i - TS) = d\mathcal{E}_i - T dS - S dT = -S dT - d\mathcal{L}_p = -S dT + V \vec{E} \cdot d\vec{D}. \quad (2.363)$$

Folosirea inducției electrice  $\vec{D}$  pentru caracterizarea electrică a stării sistemului nu este comodă deoarece experimental se măsoară mai ușor intensitatea câmpului electric  $\vec{E}$ . Trecerea de la variația lui  $\vec{D}$  la cea a lui  $\vec{E}$  se face cu ajutorul entalpiei libere a cărei diferențială este

$$\begin{aligned}
 dG &= d\left(E_i + \sum_{i=1}^n A_i a_i - TS\right) = d\left(F + \sum_{i=1}^n A_i a_i\right) = dF + \sum_{i=1}^n A_i da_i + \sum_{i=1}^n a_i dA_i \\
 &= -SdT - \sum_{i=1}^n A_i da_i + \sum_{i=1}^n A_i da_i + \sum_{i=1}^n a_i dA_i \\
 &= -SdT + \sum_{i=1}^n a_i dA_i = -SdT - V\vec{D} \cdot d\vec{E}.
 \end{aligned} \tag{2.364}$$

Din relația (2.364) se observă că

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \vec{E}}\right)_{T,V,m} = -V\vec{D}. \tag{2.365}$$

Folosind pentru  $\vec{D}$  ecuația de stare  $\vec{D} = \epsilon_0(1 + \chi_e)\vec{E}$ , rezultă:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \vec{E}}\right)_{T,V,m} = -V\epsilon_0(1 + \chi_e)\vec{E} \tag{2.366}$$

care după integrare devine:

$$G(T, V, m, \vec{E}) = G(T, V, m, 0) - V\epsilon_0(1 + \chi_e)\frac{\vec{E}^2}{2}, \tag{2.367}$$

unde  $G(T, V, m, 0)$  este constanta de integrare egală cu *entalpia liberă a sistemului termodinamic în absența câmpului electric exterior*.

Comparând relațiile (2.363) și (2.364) se observă că în absența câmpului electric exterior ( $\vec{E} = 0$ )

$$dF = dG = -SdT \tag{2.368}$$

adică:

$$G(T, V, m, 0) = F(T, V, m, 0). \tag{2.369}$$

Ținând seama de (2.369) relația (2.367) poate fi scrisă sub forma:

$$G(T, V, m, \vec{E}) = F(T, V, m, 0) - V\frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2}. \tag{2.370}$$

Comparând relația

$$G = F + \sum_{i=1}^n A_i a_i = F - V\vec{E} \cdot \vec{D} \tag{2.371}$$

cu (2.370) rezultă că

$$G(T, V, m, \vec{E}) = F(T, V, m, \vec{D}) - V\vec{E} \cdot \vec{D}. \tag{2.372}$$

și în final

$$F(T, V, m, \vec{D}) = F(T, V, m, 0) + V\frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2}. \tag{2.373}$$

Din relația (2.373) se observă că termenul  $\frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2}$ , numit *densitate de energie electrică în dielectric*, este de fapt *densitatea de energie liberă*.

**Procese termice în dielectrice.** Din expresia diferențialei entalpiei libere (2.364)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{V,m,\vec{E}} = -S, \tag{2.374}$$

iar din (2.370) rezultă

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{V,m,\vec{E}} = \left[\frac{\partial F(T,V,m,0)}{\partial T}\right]_{V,m} - V \frac{\epsilon_0 \vec{E}^2}{2} \frac{\partial \chi_e}{\partial T}. \quad (2.375)$$

Întrucât

$$\left[\frac{\partial F(T,V,m,0)}{\partial T}\right]_{V,m} = -S(T,V,m,0). \quad (2.376)$$

entropia poate fi exprimată sub forma:

$$S(T,V,m,\vec{E}) = S(T,V,m,0) + V \frac{\epsilon_0 \vec{E}^2}{2} \frac{\partial \chi_e}{\partial T}. \quad (2.377)$$

Termenul

$$s_{el} = \frac{\epsilon_0 \vec{E}^2}{2} \frac{\partial \chi_e}{\partial T} \quad (2.378)$$

reprezintă *contribuția electrică la entropia unității de volum*. Dacă susceptibilitatea electrică nu depinde de temperatură, atunci prezența câmpului electric nu modifică entropia. În cazul când susceptibilitatea electrică este de forma

$$\chi_e = A + \frac{B}{T} \quad (2.379)$$

unde  $A$  și  $B$  sunt constante pozitive, atunci

$$\frac{\partial \chi_e}{\partial T} = -\frac{B}{T^2} < 0. \quad (2.380)$$

În acest caz *polarizarea dielectricului este însoțită de efecte termice*. Presupunând că procesul este reversibil și are loc la temperatura constantă  $T$ , din principiul II al termodinamicii rezultă:

$$S(T,V,m,\vec{E}) - S(T,V,m,0) = \frac{Q}{T}, \quad (2.381)$$

unde  $Q$  este căldura schimbată de sistem în cursul procesului de polarizare. Deci:

$$Q = T[S(T,V,m,\vec{E}) - S(T,V,m,0)] = V \frac{\epsilon_0 \vec{E}^2}{2} T \frac{\partial \chi_e}{\partial T}. \quad (2.382)$$

Dacă  $\frac{\partial \chi_e}{\partial T} < 0$ , ca în cazul considerat mai sus, atunci  $Q < 0$  și sistemul termodinamic cedează căldură în cursul procesului de polarizare.

Ținând seama de expresia energiei libere se poate deduce formula energiei interne:

$$\mathcal{E}_i = F + TS = F(T,V,m,0) + TS(T,V,m,0) + V \frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2} + V \frac{\epsilon_0 \vec{E}^2}{2} T \frac{\partial \chi_e}{\partial T}. \quad (2.383)$$

Primii doi termeni din formula energiei interne reprezintă energia sistemului în absența câmpului electric, iar ultimii doi termeni reprezintă contribuția efectelor electrice la energie. Astfel, *densitatea de energie electrică* este dată de relația:

$$w_e = V \frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2} + V \frac{\epsilon_0 \vec{E}^2}{2} T \frac{\partial \chi_e}{\partial T}. \quad (2.384)$$

În cazul substanțelor dielectrice pentru care  $\frac{\partial \chi_e}{\partial T} \neq 0$ , mărimea exprimată prin relația (2.384) nu coincide cu expresia denumită curent ca densitatea de energie electrică. Această mărime este dată de densitatea de energie liberă electrică (termenul  $\frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2}$ ).

**Fenomene mecanice din dielectrici. Electrostricțiunea.** Considerând că masa dielectricului este variabilă, atunci expresia entalpiei libere conține și potențialul chimic

$$dG = -SdT + \mu dm - V\vec{D} \cdot d\vec{E} \quad (2.385)$$

și

$$\left( \frac{\partial G}{\partial m} \right)_{T,V,\vec{E}} = \mu(T,V,m,\vec{E}). \quad (2.386)$$

Folosind pentru  $G(T,V,m,\vec{E})$  expresia (2.367) se poate calcula

$$\left[ \frac{\partial G(T,V,m,\vec{E})}{\partial m} \right]_{T,V,\vec{E}} = \left[ \frac{\partial F(T,V,m,0)}{\partial m} \right]_{T,V,\vec{E}} - V \frac{\epsilon_0 \vec{E}^2}{2} \left( \frac{\partial \chi_e}{\partial m} \right)_{T,V,\vec{E}}, \quad (2.387)$$

unde  $\chi_e$  depinde de masă prin intermediul densității  $\rho = \frac{m}{V}$ , adică

$$\left( \frac{\partial \chi_e}{\partial m} \right)_{T,V,\vec{E}} = \frac{\partial \chi_e}{\partial \rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial m} \right)_{T,V,\vec{E}} = \frac{1}{V} \frac{\partial \chi_e}{\partial \rho}. \quad (2.388)$$

Întrucât  $\left[ \frac{\partial F(T,V,m,0)}{\partial m} \right]_{T,V,\vec{E}} = \mu(T,V,m,0)$ ,  $\mu$  fiind potențialul chimic al

substanței în absența câmpului electric exterior, rezultă:

$$\mu(T,V,m,\vec{E}) = \mu(T,V,m,0) - \frac{\epsilon_0 \vec{E}^2}{2} \frac{\partial \chi_e}{\partial \rho}. \quad (2.389)$$

Ținând seama că:

$$\mu(T,V,m,0) = \mu\left(T,1,\frac{m}{V},0\right) = \mu(T,\rho), \quad (2.390)$$

rezultă că *potențialul chimic în absența câmpului electric este o funcție numai de temperatură și de densitatea de masă*. Pentru a exista echilibrul față de schimbul de masă între substanța din condensator (sistemul considerat) și exterior trebuie ca potențialele chimice să fie egale. De aici rezultă că densitățile nu pot fi, în general, egale între substanța din interior și cea din exterior. Notând cu  $\rho_0$  densitatea în exterior (unde intensitatea câmpului electric este nulă) condiția de echilibru se scrie:

$$\mu(T,\rho_0) = \mu(T,\rho) - \frac{\epsilon_0 \vec{E}^2}{2} \frac{\partial \chi_e}{\partial \rho}, \quad (2.391)$$

unde  $\mu(T,\rho_0)$  reprezintă potențialul chimic în absența câmpului electric, care este funcție de temperatură și densitate. De obicei, potențialul chimic în absența câmpului electric exterior, fiind egal cu entalpia liberă a unității de masă, se exprimă ca o funcție de temperatură și presiune:

$$\mu = g(p,T) = f(p,T). \quad (2.392)$$

Din relațiile:

$$dg(p, T) = vdp - sdT = d\mu, \quad (2.393)$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v = \frac{1}{\rho}. \quad (2.394)$$

Ținând seama de relația (2.393) se obține succesiv:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T, \quad (2.395)$$

unde derivata  $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$  se poate obține din ecuația de stare. Pe de altă parte, ținând seama de relația de definiție a coeficientului de compresibilitate

$$\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\rho \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial p}\right]_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T}, \quad (2.396)$$

rezultă că:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \frac{1}{\beta \rho}, \quad (2.397)$$

și deci

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T = \frac{1}{\beta \rho^2}. \quad (2.398)$$

Ținând seama de (2.398) relația (2.391) se poate rescrie sub forma:

$$\mu(T, \rho) - \mu(T, \rho_0) = \int_{\rho_0}^{\rho} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T d\rho = \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{1}{\beta \rho^2} d\rho = \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right) = \frac{\varepsilon_0 \vec{E}^2}{2} \frac{\partial \chi_e}{\partial \rho}. \quad (2.399)$$

Coeficientul de compresibilitate izotermă,  $\beta$  este întotdeauna pozitiv (la creșterea presiunii densitatea crește). Pentru toate substanțele este îndeplinită inegalitatea  $\frac{\partial \chi_e}{\partial \rho} > 0$

( $\chi_e$  fiind nul în vid și devine pozitiv când densitatea substanței dintre plăcile condensatorului crește). Pe baza celor prezentate mai sus rezultă că:

$$\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} > 0 \text{ sau } \rho > \rho_0. \quad (2.400)$$

Prin urmare, densitatea substanței în prezența câmpului electric (la temperatură constantă) este mai mare decât densitatea în absența câmpului electric. Pentru o masă dată a dielectricului, creșterea densității implică o micșorare a volumului, adică volumul masei de *strânge*, fenomenul respectiv numindu-se *electrostricțiune*.

**Efectele piezoelectric, piroelectric și electrocaloric.** În expresia lucrului de polarizare se poate înlocui inducția electrică,  $\vec{D}$  prin formula  $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ , unde  $\vec{P}$  este polarizația. Dacă intensitatea câmpului electric este constantă rezultă că  $d\vec{D} = d\vec{P}$  și deci:

$$d\mathcal{L}_p = -V \vec{E} \cdot d\vec{P}. \quad (2.401)$$

*Efectul piezoelectric* este determinat de variația polarizației electrice cu presiunea exterioară și a fost descoperit în anul 1880 de frații Pierre și Jacques Curie, care au pus în evidență apariția unor sarcini electrice pe fețele unei lamele de cuarț, la deformarea acesteia. Astfel, un efort unitar de comprimare de  $10^5 \text{ N/m}^2$  provoacă apariția unei diferențe de potențial de  $\sim 10^{-2} \text{ V}$  pe fețele opuse ale cristalului. Efectul se manifestă la numeroase cristale, fiind deosebit de mare la feroelectrici (substanțe caracterizate de o polarizație electrică remanentă). Aplicații deosebite are cuarțul, cu toate că sarea Seignette prezintă un efect mai mare. Efectul piezoelectric are numeroase aplicații în tehnica modernă. Traductoarele piezoelectrice sunt utilizate pentru a transforma acțiunea mecanică la care este supus dielectricul într-o mărime electrică. Intensitatea efectului piezoelectric în

cazul unui dielectric este determinată de valoarea derivatei,  $\frac{\partial \vec{P}}{\partial p}$ , aceasta depinzând de condițiile termodinamice în care se produce variația presiunii: izotermă sau adiabatică. Legătura dintre derivatele polarizației electrice în raport cu presiunea la  $T$  și  $S$  constante

este dată de:  $\left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial p}\right)_{S,\vec{E}} = \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial p}\right)_{T,\vec{E}} + \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial T}\right)_{p,\vec{E}} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,\vec{E}}$ . Ținând seama de relația:

$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,\vec{E}} = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{p,\vec{E}} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\vec{E}}$  și de condiția de diferențială totală exactă a entalpiei

libere  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  unde  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{C_p}{T}$ ,  $C_p$  fiind capacitatea calorică la presiune constantă, se obține în final:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,\vec{E}} = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\vec{E}}. \quad (2.402)$$

Rescriind expresia de definiție a polarizației electrice:

$$\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E}, \quad (2.403)$$

în cazul unui câmp electric exterior având intensitatea constantă se obțin relațiile:

$$\left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial p}\right)_{S,\vec{E}} = \vec{E} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_{S,\vec{E}} \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial p}\right)_{T,\vec{E}} = \vec{E} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_{T,\vec{E}}. \quad (2.404)$$

Din relația (2.404) se observă că efectul piezoelectric mai poate fi caracterizat și prin variația permitivității electrice a dielectricului,  $\epsilon$  cu presiunea.

*Efectul piroelectric* este generat de variația polarizației dielectricului cu temperatura. Acest efect a fost observat pentru prima dată în anul 1703, când s-a constatat că încălzirea unui cristal prismatic de turmalină provoacă apariția sarcinilor electrice pe anumite fețe ale cristalului. Ulterior a fost observat experimental și efectul invers, numit *efect electrocaloric*, care constă în variația temperaturii dielectricului cu variația intensității câmpului electric aplicat.

Intensitatea efectului piroelectric este caracterizată de derivata  $\frac{\partial \vec{P}}{\partial T}$ , iar cea a efectului electrocaloric de derivata  $\frac{\partial T}{\partial \vec{E}}$ . Este evident că efectul electrocaloric apare în orice proces termodinamic care are loc într-un dielectric dat, cu excepția proceselor

izoterme. Cel mai mare interes practic îl prezintă procesul adiabatic care se produce la variații foarte rapide ale intensității câmpului electric.

### 2.16.2. Relații termodinamice în magnetici

Considerând un magnetic având masa și volumul constante și aflat într-un câmp magnetic cu intensitatea  $\vec{H}$ , procedând ca în cazul polarizării dielectricilor se poate scrie diferențiala energiei libere sub forma:

$$dF = -SdT - d\mathcal{L}_m = -SdT + V\vec{H} \cdot d\vec{B}, \quad (2.405)$$

unde lucrul mecanic de magnetizare efectuat de sistem este:

$$d\mathcal{L}_m = -V\vec{H} \cdot d\vec{B}. \quad (2.406)$$

Și în acest caz, din punct de vedere experimental este preferabil să se lucreze cu intensitatea câmpului magnetic,  $\vec{H}$  ca variabilă în locul inducției magnetice,  $\vec{B}$ . În aceste condiții entalpia liberă a magneticului poate fi scrisă sub forma:

$$G(T, \vec{H}) = F(T, \vec{H}) - V\vec{H} \cdot \vec{B} \quad (2.407)$$

și ținând seama de relația (2.405) rezultă

$$dG = -SdT - V\vec{B} \cdot d\vec{H}. \quad (2.408)$$

Din relația (2.406) se observă că:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \vec{H}} \right)_T = -V\vec{B}. \quad (2.409)$$

Folosind ecuația magnetică de stare

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H}, \quad (2.410)$$

relația (2.409) devine:

$$\frac{\partial G}{\partial \vec{H}} = -\mu_0 V(1 + \chi_m)\vec{H}. \quad (2.411)$$

În urma integrării ecuației (2.411) după variabila  $\vec{H}$ , se obține:

$$G(T, \vec{H}) = G(T, 0) - V \frac{\mu_0 \vec{H}^2}{2} (1 + \chi_m) \quad (2.412)$$

unde  $G(T, 0)$  reprezintă entalpia liberă în absența câmpului magnetic.

Ținând seama de relația (2.405) energia liberă în prezența câmpului magnetic poate fi scrisă sub forma:

$$F(T, \vec{H}) = G(T, \vec{H}) + V\vec{H} \cdot \vec{B} = F(T, 0) + V\vec{H} \cdot \vec{B} - \frac{V\vec{H} \cdot \vec{B}}{2} = F(T, 0) + \frac{V\vec{H} \cdot \vec{B}}{2}. \quad (2.413)$$

Se observă că în cazul magnetic, expresia  $\frac{\vec{H} \cdot \vec{B}}{2}$  care se numește adesea *densitate de energie magnetică* este de fapt *densitatea energiei libere*.

Revenind la relația diferențială (2.406), se obține:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\vec{H}} = -S. \quad (2.414)$$

Ținând seama de relația (2.414), rezultă:

$$-S(T, \vec{H}) = \frac{\partial F(T, 0)}{\partial T} - V \frac{\mu_0 \vec{H}^2}{2} \frac{d\chi_m}{dT}, \quad (2.415)$$

unde s-a considerat că susceptibilitatea magnetică depinde numai de temperatură.

Ținând seama de relația

$$-S(T,0) = \frac{\partial F(T,0)}{\partial T}, \quad (2.416)$$

se obține în final:

$$S(T, \vec{H}) = S(T,0) + V \frac{\mu_0 \vec{H}^2}{2} \frac{d\chi_m}{dT}. \quad (2.417)$$

Ținând seama de relațiile (2.413) și (2.417) se poate obține expresia energiei interne sub forma:

$$\mathcal{E}_i(T, \vec{H}) = F(T, \vec{H}) + TS(T, \vec{H}) = F(T,0) + V \frac{\vec{H} \cdot \vec{B}}{2} + TS(T,0) + V \frac{\mu_0 \vec{H}^2}{2} T \frac{d\chi_m}{dT}. \quad (2.418)$$

Termenii  $F(T,0) + TS(T,0)$  reprezintă energia internă în absența câmpului magnetic exterior. Exprimând inducția câmpului magnetic se obține pentru energia internă expresia:

$$\mathcal{E}_i(T, \vec{H}) = \mathcal{E}_i(T,0) + V \frac{\mu_0 \vec{H}^2}{2} + V \frac{\mu_0 \vec{H}^2}{2} \left( \chi_m + T \frac{d\chi_m}{dT} \right). \quad (2.419)$$

Termenul al doilea din membrul drept al relației (2.419) reprezintă energia care ar exista și în vid, deci în absența magneticului. Partea din energie care revine magneticului (substanței magnetizabile) este deci:

$$\mathcal{E}_i(T, \vec{H}) = \mathcal{E}_i(T,0) + V \frac{\mu_0 \vec{H}^2}{2} \left( \chi_m + T \frac{d\chi_m}{dT} \right). \quad (2.420)$$

**Efecte termice la magnetizare.** Efectele termice la magnetizare apar dacă  $\chi_m$  depinde de

temperatură, adică dacă:  $\frac{d\chi_m}{dT} \neq 0$ . *Substanțele diamagnetice au o susceptibilitate*

*magnetică negativă, independentă de temperatură. Magnetizarea și demagnetizarea acestora nu este însoțită de fenomene termice.*

*Materialele paramagnetice au o susceptibilitate pozitivă și, în general, dependentă de temperatură. Există unele materiale paramagnetice, cum ar fi sărurile unor elemente din grupa pământurilor rare, pentru care dependența de temperatură a susceptibilității este dată de legea Curie:*

$$\chi_m = \frac{K}{T}, \text{ unde } K > 0. \quad (2.421)$$

Această lege nu poate fi valabilă până la temperaturi oricât de mici, deoarece susceptibilitatea ar trebui să tindă la infinit când  $T \rightarrow 0$ . Totuși legea lui Curie rămâne valabilă pentru unele substanțe din această clasă chiar până la temperatura heliului lichid (4 K), un exemplu tipic reprezentându-l sulfatul de gadoliniu. Substanțele care ascultă de legea Curie se mai numesc și substanțe *paramagnetice ideale (perfecte)*, deci:

$$\chi_m + T \frac{d\chi_m}{dT} = \frac{K}{T} - T \frac{K}{T^2} = 0, \quad (2.422)$$

iar expresia energiei interne se reduce la:

$$\mathcal{E}_i(T, \vec{H}) = \mathcal{E}_i(T,0), \quad (2.423)$$

ceea ce arată că energia nu depinde de intensitatea câmpului magnetic,  $\vec{H}$  ci numai de temperatură, analog cu energia gazului perfect, care nu depinde de volum, ci numai de temperatură.

Presupunând valabilă legea Curie, efectul termic la magnetizare sau demagnetizare izotermă și reversibilă se obține din relația (2.415)

$$S(T, \vec{H}) - S(T, 0) = \frac{Q}{T} = V \frac{\mu_0 \vec{H}^2}{2} \frac{d\chi_m}{dT}, \quad (2.424)$$

unde  $Q$  este căldura schimbată de sistem în cursul procesului de magnetizare, adică la trecerea de la câmp magnetic nul la valoarea finală  $\vec{H}$  a câmpului magnetic. Întrucât  $\frac{d\chi_m}{dT} < 0$  rezultă că, în cursul acestui proces  $Q < 0$ , deci substanța cedează căldură termostatului cu care este în contact.

Mai interesant este cazul procesului de *magnetizare* sau *demagnetizare adiabatică*. Presupunând pentru simplificare că acest proces este și reversibil, atunci entropia rămâne constantă în cursul procesului. În acest caz temperatura sistemului se schimbă. Notând cu  $T$  temperatura substanței magnetizate în câmpul  $\vec{H}$  și cu  $T'$  temperatura în starea finală, demagnetizată, se obține:

$$S(T', 0) = S(T, \vec{H}) = S(T, 0) + V \frac{\mu_0 \vec{H}^2}{2} \frac{d\chi_m}{dT}, \quad (2.425)$$

sau

$$S(T', 0) - S(T, 0) = V \frac{\mu_0 \vec{H}^2}{2} \frac{d\chi_m}{dT}. \quad (2.426)$$

Membrul drept al relației (2.426) fiind negativ rezultă că și membrul stâng este negativ. Întrucât entropia pentru  $\vec{H} = 0$  este o funcție crescătoare de temperatură, rezultă că:

$$T' < T, \quad (2.427)$$

adică, la *demagnetizarea adiabatică, reversibilă temperatura magneticului scade*. Folosind legea Curie relația (2.426) devine:

$$S(T', 0) - S(T, 0) = -V \frac{\mu_0 \vec{H}^2}{2} \frac{K}{T^2}. \quad (2.428)$$

Presupunând că, inițial temperatura corpului este foarte scăzută (de exemplu, corpul este răcit la temperatura heliului lichid) valoarea absolută a acestei expresii este foarte mare; în consecință, și scăderea temperaturii prin demagnetizare adiabatică (corpul nu mai este în contact cu heliul lichid, ci în vid), poate fi apreciabilă. În acest fel, s-au obținut temperaturi de ordinul câtorva miimi de Kelvin.

**Supraconductorii.** Dacă temperatura unui metal scade foarte mult, în general rezistivitatea sa electrică scade pentru a ajunge la temperaturi foarte scăzute la o valoare constantă (rezistivitatea reziduală), care depinde de puritatea metalului. Pentru anumite metale și aliaje, sub o anumită *temperatură critică*,  $T_c$  rezistivitatea scade brusc la o valoare riguros nulă, această stare particulară numindu-se *supraconductoare*.

Dacă se menține o temperatură inferioară lui  $T_c$  și se aplică metalului un câmp magnetic de intensitate  $\vec{H}$ , supraconducția persistă atâta timp cât câmpul  $\vec{H}$  rămâne mai

mic decât o valoare limită,  $\vec{H}_c$ , numită *câmp critic*. Deasupra valorii  $\vec{H}_c$  metalul își recapătă proprietățile obișnuite.

Astfel, pentru fiecare valoare mai mică decât  $T_c$  există o valoare a câmpului critic care, conform datelor experimentale, verifică o lege parabolică, de tipul:

$$H_c = H_{c0} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \text{ pentru } T < T_c, \quad (2.429)$$

unde  $H_c$  este *câmpul critic la 0 K*. Pentru Pb, de exemplu, valorile critice sunt:  $H_c = 64.000 \text{ A/m}$  și  $T_c = 7,2 \text{ K}$ . Dacă supraconductorul este un conductor cu rezistivitatea nulă, inducția magnetică în interiorul conductorului trebuie să rămână constantă (legea Lenz), deoarece curenții Foucault induși de o variație a câmpului magnetic și care se opun acestei variații noi sunt amortizați, rezistivitatea fiind nulă. Experiența arată că în realitate inducția magnetică este nulă într-un supraconductor, aceasta datorându-se modului în care se poate trece din starea normală în starea supraconductoare (fig. 2. 12), fie micșorând câmpul  $\vec{H}$  la  $T < T_c$  (transformarea (1)), fie pentru un câmp  $\vec{H} < \vec{H}_c$  răcind proba (transformarea (2)). Considerând supraconductorul ca o substanță magnetică pentru care

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = 0 \quad (2.430)$$

rezultă că  $\vec{M} = -\vec{H}$ . Astfel, se poate atribui supraconductorului o susceptibilitate  $\chi_m = -1$ , deci acesta este un diamagnet perfect. Acest tip de diamagnetism nu se datorește proprietăților atomice din volumul supraconductorului ci curenților electrici superficiali.

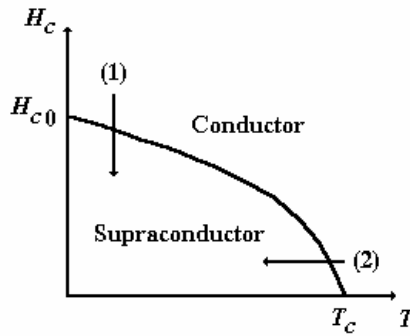


Fig. 2. 12. Dependența intensității câmpului magnetic critic de temperatură.

Pentru a studia proprietățile termodinamice ale supraconductorului se presupune că substanța este nedeformabilă  $V = \text{constant}$  și presiunea exterioară este nulă (vid).

Starea supraconductoare este descrisă de ecuația de stare:

$$\vec{M} = -\vec{H}. \quad (2.431)$$

Ținând seama de (2.431) expresiile pentru diferențialele energiei libere și respectiv entalpiei libere devin:

$$dF = -SdT + V\vec{H} \cdot d\vec{B} = -SdT + V\mu\vec{H} \cdot d\vec{H} = -SdT - V\mu\vec{M} \cdot d\vec{H}, \quad (2.432)$$

$$dG = -SdT - V\vec{B} \cdot d\vec{H} = -SdT - V\mu\vec{H} \cdot d\vec{H} = -SdT + V\vec{B} \cdot d\vec{M}. \quad (2.433)$$

Considerând expresia

$$dF = -SdT + V\mu\vec{H} \cdot d\vec{H}, \quad (2.434)$$

se observă că

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \vec{H}}\right)_T = \mu V \vec{H}, \quad (2.435)$$

care, după integrare, pentru starea supraconductoare devine:

$$F_s(T, \vec{H}) = F_s(T, 0) + V \frac{\mu \vec{H}^2}{2}. \quad (2.436)$$

În starea conductoare se presupune că materialul nu prezintă proprietăți magnetice particulare și se comportă ca vidul ( $\mu = \mu_0$ ), deci  $\vec{M} = 0$ , deci

$$F_c(T, \vec{H}) = F_c(T, 0). \quad (2.437)$$

Dependența energiei libere,  $F$  de intensitatea câmpului magnetic,  $\vec{H}$  (relația (2.436)) la temperatură constantă este prezentată în fig. 2. 13.

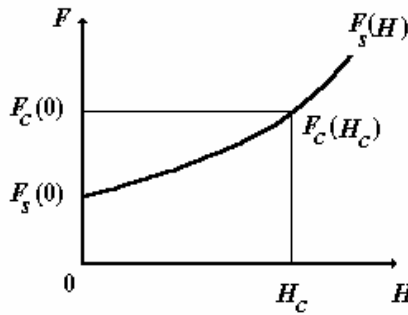


Fig. 2. 13. Curba  $F(H)$  la  $T = \text{const.}$

Se observă că pentru  $H < H_c$ ,  $F_s < F_c$  și starea supraconductoare este o stare stabilă. Pentru  $H > H_c$ , apare situația contrară, adică este stabilă starea conductoare  $F_s > F_c$ . Pentru  $H = H_c$ , cele două stări conductoare și supraconductoare pot exista simultan în echilibru, adică:

$$F_c(T, \vec{H}_c) = F_s(T, \vec{H}_c), \quad (2.438)$$

iar în urma înlocuirii relațiilor (2.437) și (2.438) în (2.438), rezultă că :

$$F_c(T, \vec{H}) = F_s(T, 0) + V \frac{\mu_0 \vec{H}_c^2}{2}. \quad (2.439)$$

Căldura latentă de tranziție de la starea conductoare la starea supraconductoare se poate calcula diferențind relația (2.438) și ținând seama de (2.434) în cele două stări:

$$dF_c(T, \vec{H}_c) = dF_s(T, \vec{H}_c), \quad (2.440)$$

și

$$-S_c dT = -S_s dT + V \mu_0 \vec{H}_c \cdot d\vec{H}_c, \quad (2.441)$$

de unde se obține căldura latentă sub forma:

$$\lambda = T(S_c - S_s) = -V \mu_0 T \vec{H}_c \cdot \frac{d\vec{H}_c}{dT}. \quad (2.442)$$

La  $T = 0$  entropia trebuie să fie aceeași în cele două stări (conform principiului III al termodinamicii), iar  $\vec{H}_c$  nefiind nul, rezultă că  $\frac{d\vec{H}_c}{dT} = 0$ , ceea ce este în concordanță cu

(2.428). Pentru  $0 < T < T_c$ ,  $\frac{d\vec{H}_c}{dT} < 0$ , având loc o absorbție de căldură la trecerea din starea supraconductoare în starea conductoare. Dacă  $\vec{H}$  crește adiabatic în apropierea lui  $\vec{H}_c$  atunci se trece din starea supraconductoare în starea conductoare cu o scădere a temperaturii. La  $T = T_c$ ,  $\vec{H}_c$  este nul,  $S_c = S_s$  și căldura de tranziție este nulă, ceea ce este caracteristic unei tranziții de speța a II-a.

## 2.17. Principiul III al termodinamicii

### 2.17.1. Limita $T \rightarrow 0$ K. Principiul III al termodinamicii

La definirea scărilor termodinamice a temperaturilor s-a evidențiat faptul că ipoteza existenței unui sistem, care ar avea *temperatura termodinamică egală cu zero (zero absolut)* este în contradicție cu principiul al doilea al termodinamicii. În schimb, existența unor stări cu temperaturi oricât de apropiate de zero absolut nu contravine nici unui principiu. Astfel, capătă sens întrebarea: ce devin anumite mărimi termodinamice atunci când temperatura tinde către zero absolut?

În continuare se studiază comportarea entropiei ca funcție de temperatură și volum,

$$S = f_1(T, V) \quad (2.443)$$

sau de temperatură și presiune,

$$S = f_2(T, p). \quad (2.444)$$

Din expresiile variației entropiei (2.443) și (2.444) se constată că atât la volum constant cât și la presiune constantă entropia scade odată cu scăderea temperaturii.

În urma unor cercetări foarte ample asupra comportării sistemelor fizice la temperaturi foarte joase W. Nernst a ajuns, în 1906, la concluzia că în natură nu este realizată decât posibilitatea în care *entropia tinde spre o limită constantă atunci când temperatura tinde la zero*, adică:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (2.445)$$

Astfel, la  $T \rightarrow 0$ , *procesele izoterme decurg fără variația entropiei, deci, pentru  $T \rightarrow 0$ , entropia nu mai este o funcție de stare, tinzând către o mărime constantă care nu depinde de parametrii de stare (teorema Nernst)*, adică:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (2.446)$$

Din teorema Nernst rezultă că pentru  $T \rightarrow 0$  *entropia nu mai poate fi modificată prin nici un fel de acțiune*. De aceea teorema Nernst poate fi enunțată și astfel: *izoterma de zero absolut coincide cu o adiabată*. Dar, având în vedere că, din principiul al doilea al termodinamicii, entropia este definită numai până la o constantă aditivă arbitrară, care poate fi aleasă astfel încât limita entropiei la  $T = 0$  să fie nulă, M. Planck a adăugat condiției din teorema Nernst și condiția ca

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (2.447)$$

Astfel, *când temperatura unui corp tinde la zero și entropia acestuia tinde la zero (teorema Planck)*.

Aceeași afirmație poate fi exprimată și sub forma: *izoterma de zero coincide cu adiabata de zero*. Cele două teoreme, Nernst și Planck prezentate mai sus constituie *principiul III al termodinamicii*.

Explicația teoretică a principiului III al termodinamicii se face în cadrul fizicii statistice, pe baza relației Boltzmann, care leagă entropia sistemului de probabilitatea de apariție a unei stări microscopice a sistemului, adică:

$$S = -k \ln \mathcal{P}. \quad (2.448)$$

La  $T = 0 \text{ K}$ , există o singură stare posibilă pentru sistemul termodinamic și probabilitatea de apariție a acestei stări este  $\mathcal{P} = 1$ , de unde rezultă că  $S = 0$ .

### 2.17.2. Consecințe ale principiului III al termodinamicii

**Comportarea în apropierea lui  $T = 0 \text{ K}$  a coeficienților de dilatare și de variație cu temperatura a presiunii și a capacităților calorice.** Prin definiție, coeficientul de dilatare are expresia:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (2.449)$$

iar din condiția de diferențială totală exactă a entalpiei libere, rezultă:

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (2.450)$$

Ținând cont de relația (2.446), rezultă că:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0. \quad (2.451)$$

Asemănător, în cazul coeficientului de variație cu temperatura a presiunii, care prin definiție este:

$$\chi_p = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (2.452)$$

ținând seama de condiția de diferențială totală exactă a energiei libere, rezultă că:

$$\chi_p = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (2.453)$$

și

$$\lim_{T \rightarrow 0} \chi_p = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{p} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (2.454)$$

Prin definiție, capacitatea calorică la volum constant este egală cu:

$$C_V = \left( \frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_V \quad (2.455)$$

unde

$$dE_i = TdS - pdV = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV. \quad (2.456)$$

Ținând seama de relația (2.456) și de expresia diferențialei energiei interne,  $E_i(T, V)$ , rezultă:

$$\left( \frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (2.457)$$

iar

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.458)$$

și

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = \lim_{T \rightarrow 0} T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (2.459)$$

Asemănător, în cazul capacității calorice la presiunea constantă care prin definiție este:

$$C_p = T \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_p, \quad (2.460)$$

unde

$$d\mathcal{H} = d(G + TS) = TdS + Vdp = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp. \quad (2.461)$$

Ținând seama de expresia diferențialei entalpiei,  $\mathcal{H}(T, p)$  și a entropiei,  $S(T, p)$ , rezultă:

$$\left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (2.462)$$

și

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = \lim_{T \rightarrow 0} T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = 0. \quad (2.463)$$

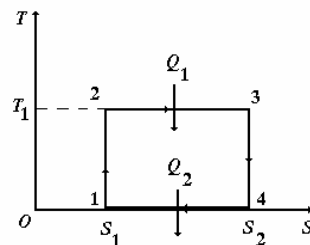
**Imposibilitatea atingerii temperaturii de 0 K.** Se consideră un ciclu Carnot în care temperatura sursei reci  $T_2 = 0$  K (fig. 2. 14). Entropia fiind o mărime de stare, variația ei pe un ciclu închis este nulă, adică:

$$\Delta S_{ciclu} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0, \quad (2.464)$$

unde

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{34} = \Delta S_{41} = 0, \quad (2.465)$$

pentru că transformările  $1 \rightarrow 2$ ,  $3 \rightarrow 4$  și  $4 \rightarrow 1$  sunt adiabate ( $Q_2 = 0$ , izoterma de zero absolut coincide cu adiabata de zero absolut, conform principiului III al termodinamicii).



**Fig. 2. 14.** Reprezentarea ciclului Carnot în care temperatura sursei reci  $T_2 = 0$  K .

Ținând seama de relațiile (2.464) și (2.465), rezultă:

$$\Delta S_{ciclu} = \frac{Q_1}{T_1} = 0. \quad (2.466)$$

Relația (2.464) este adevărată dacă

$$Q_1 = 0 \text{ sau } T_1 = \infty, \quad (2.467)$$

ambele situații fiind interzise principial. Deci, nu poate exista un ciclu Carnot în care temperatura sursei reci să fie  $T_2 = 0 \text{ K}$ ; astfel nu se poate atinge temperatura de  $0 \text{ K}$ .

## 2.18. Termodinamica proceselor ireversibile

Până în prezent au fost studiate doar stările de echilibru ale unui sistem care sunt parcurse de sistemele termodinamice în procesele reversibile. Temperatura și entropia au fost definite pentru stările de echilibru. Principiul II al termodinamicii dă sensul de evoluție al unui sistem indicând că în mod natural căldura trece de la un corp cald la unul rece.

În capitolul de față este descrisă comportarea sistemelor termodinamice care trec prin *stări de neechilibru* parcurgând *proces ireversibile*. Descrierea este fenomenologică și valabilitatea ei este confirmată de fizica statistică. Pentru descrierea acestor sisteme trebuie introduse unele postulate. Astfel, de exemplu, considerând o bară conductoare ale cărei capete sunt în contact cu două izvoare de căldură aflate la temperaturile  $T_1$  și  $T_2$ , conform definiției temperaturii nu se poate defini temperatura barei. În cele ce urmează se admite că există o temperatură  $T$ , variabilă de-a lungul barei, ceea ce permite să se definească *densitatea de energie*  $e_i(T)$  și de *entropie*  $s(T)$  locale. Aceste mărimi verifică aceleași relații ca și mărimile definite pentru sistemele termodinamice aflate în echilibru.

Asemănător, dacă două recipiente pline cu gaz la presiunile  $p_1$  și  $p_2$  sunt legate printr-un capilar prin care curge gazul cu o viteză mică, se admite că se poate defini presiunea  $p$  și temperatura  $T$  în fiecare punct din capilar și că în acel punct gazul are o energie internă  $e_i(p, T)$ , aceeași cu cea corespunzătoare condițiilor de echilibru termodinamic.

### 2.18.1. Legile de conservare

Se consideră în interiorul unui sistem un volum  $V$  limitat de suprafața  $A$  și se notează cu  $x$  valoarea specifică (valoarea unității de masă) a parametrului intern  $X$ , (de exemplu, energia internă specifică  $e_i$  pentru energia internă  $E_i$ ), astfel încât:

$$X = \int_V (\rho x) dV \quad (2.468)$$

unde  $\rho$  este masa specifică (masa unității de volum) a corpului studiat.

Mărimea  $X$  pentru tot volumul  $V$  al corpului variază în timp în două moduri:

a) prin fluxul,  $\vec{J}_x$  lui  $X$ , care traversează unitatea de suprafață în unitatea de timp, astfel încât:

$$\int_A \vec{J}_x \cdot \vec{n} dA \quad (2.469)$$

este cantitatea din mărimea  $X$  care traversează în unitatea de timp suprafața  $A$  care închide volumul  $V$ ,  $\vec{n}$  reprezentând versorul normal pe suprafața  $A$ , fiind pozitiv când este orientat spre exteriorul volumului  $V$ .

De exemplu, dacă  $X = q$  (sarcina electrică), atunci  $\vec{J}_x$  este densitatea de curent.

b) prin transferul mărimii  $X$  în urma căruia are loc o creștere sau o dispariție a mărimii  $X$  în interiorul volumului  $V$ , când devine o sursă de  $X$ . Notând prin  $\sigma_x$

cantitatea din mărimea  $X$  produsă în unitatea de timp și de volum, această a doua contribuție este:

$$\int_V \sigma_x dV. \quad (2.470)$$

Volumul  $V$  fiind invariabil și considerând pozitiv tot ce este furnizat, bilanțul se traduce prin:

$$\frac{dX}{dt} = \int_V \frac{\partial(\rho x)}{\partial t} dV = - \int_A \vec{J}_x \cdot \vec{n} dA + \int_V \sigma_x dV \quad (2.471)$$

și transformând integrala de suprafață cu ajutorul *teoremei divergenței*

$$\int_A \vec{J}_x \cdot \vec{n} dA = \int_V \operatorname{div} \vec{J}_x dV, \quad (2.472)$$

rezultă că:

$$\int_V \left( \frac{\partial(\rho x)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_x - \sigma_x \right) dV = 0. \quad (2.473)$$

Relația (2.473) este adevărată indiferent de volumul  $V$ , astfel că:

$$\frac{\partial(\rho x)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_x - \sigma_x = 0. \quad (2.474)$$

Dacă mărimea  $X$  este *conservativă*, nu există sursă și relația (2.474) devine:

$$\frac{\partial(\rho x)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_x = 0. \quad (2.475)$$

Ecuția (2.475) este bine cunoscută în hidrodinamică și în electrocinetică pentru transferul de masă sau de sarcină electrică, aceasta reprezentând *ecuația de continuitate*. Dacă se notează cu  $\vec{v}$  viteza locală a masei sau sarcinii electrice se poate scrie că:

$$\vec{J} = \rho x \vec{v}, \quad (2.476)$$

astfel că relația (2.475) devine:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0. \quad (2.477)$$

În cazul general  $\vec{J}_x$  este o sumă a două contribuții. Una din contribuții se datorește *deplasării substanței* care transportă mărimea  $X$ . Acest flux este exprimat prin  $\rho x \vec{v}$  și nu prezintă complicații din punct de vedere al studiului termodinamic. Cealaltă contribuție la  $\vec{J}_x$  se datorește, în general, *ireversibilității și fenomenelor de conducție sau de difuzie*. Notând această contribuție prin  $\vec{J}_x^*$ , este evident că această mărime va prezenta noutatea și se poate scrie că:

$$\vec{J}_x = \rho x \vec{v} + \vec{J}_x^*. \quad (2.478)$$

Revenind la ecuația generală (2.475), rezultă:

$$\frac{\partial(\rho x)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho x \vec{v}) + \operatorname{div} \vec{J}_x^* - \sigma_x = 0. \quad (2.479)$$

Ținând seama că  $\frac{dx}{dt} = \frac{\partial x}{\partial t} + \vec{v} \cdot \operatorname{grad} x$ , derivata parțială  $\frac{\partial x}{\partial t}$  fiind derivata într-un

punct fix din spațiu, iar derivata totală  $\frac{dx}{dt}$  este derivata într-un punct în mișcare cu viteza

$\vec{v}$  și înmulțind relația (2.477) cu  $\rho$ , rezultă:

$$\rho \frac{dx}{dt} = \frac{\partial(\rho x)}{\partial t} - x \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \text{grad } x. \quad (2.480)$$

Înlocuind relația (2.475) în (2.480) și scriind că:

$$\text{div}(\rho x \vec{v}) = \rho \vec{v} \cdot \text{grad } x + x \text{div}(\rho \vec{v}), \quad (2.481)$$

se obține:

$$\rho \frac{dx}{dt} = -x \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \rho \vec{v} \right) - \text{div} \vec{J}_x^* + \sigma_x. \quad (2.482)$$

Ținând cont de ecuația de continuitate scrisă sub forma (2.475), se obține relația:

$$\rho \frac{dx}{dt} + \text{div} \vec{J}_x^* - \sigma_x = 0. \quad (2.483)$$

## 2.18.2. Sursele de entropie

Conform principiului II al termodinamicii dacă un sistem termodinamic schimbă căldurile  $Q_j$  cu termostatele având temperaturile  $T_j$ , atunci:

$$\sum_{j=1}^n \frac{Q_j}{T_j} < S_f - S_i, \quad (2.484)$$

unde  $S_i$  și  $S_f$  sunt valorile entropiei în stările inițială și finală ale transformării

ireversibile parcurse. Dacă transformarea este infinitezimală se poate nota prin  $dS_e = \frac{dQ}{T}$

și atunci principiul II al termodinamicii se scrie:

$$dS > dS_e, \quad (2.485)$$

unde  $dS_e$  este entropia furnizată sistemului considerat de mediul exterior.

Pentru a transforma într-o egalitate inegalitatea (2.485) se adună în membrul drept termenul  $dS_i$ , unde  $dS_i > 0$ , adică:

$$dS = dS_e + dS_i, \quad (2.486)$$

deci ireversibilitatea fenomenelor care se produc în interiorul sistemului este creatoare de entropie. Astfel, principiul II al termodinamicii se poate enunța în modul următor: *dacă într-o transformare mediul exterior furnizează sistemului entropia  $dS_e$  apare o producție spontană de entropie  $dS_i$  pozitivă (sau nulă, dacă procesul este reversibil).*

Se pot folosi considerațiile din paragraful precedent introducând o sursă de entropie  $\sigma_S$  în unitatea de volum astfel încât:

$$\frac{dS_i}{dt} = \int_V \sigma_S dV. \quad (2.487)$$

Ecuațiile (2.471) și (2.483) aplicate entropiei conduc la:

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_S + \sigma_S \quad (2.488)$$

și

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div} \vec{J}_S^* + \sigma_S. \quad (2.489)$$

Ecuatia (2.489) permite calculul variației entropiei unității de masă a corpului dacă se cunoaște *entropia produsă prin ireversibilitate*,  $\sigma_S$  și *fluxul de entropie*,  $\vec{J}_S^*$  altul decât *fluxul de convecție*. Pentru calculul lui  $\vec{J}_S^*$  se utilizează identități termodinamice care, conform ipotezelor făcute, sunt considerate valabile și în transformările ireversibile. Astfel,

$$TdS = d\mathcal{E}_i + d\mathcal{L} = d\mathcal{E}_i + mA da, \quad (2.490)$$

unde  $A$  este parametrul de forță și  $ma$  este parametrul de poziție. Pentru unitatea de masă a sistemului,

$$ds = \frac{de_i}{T} + \frac{A}{T} da. \quad (2.491)$$

Între fluxurile acestor mărimi există aceeași relație:

$$\vec{J}_S^* = \frac{1}{T} \vec{J}_{\mathcal{E}_i}^* + \frac{A}{T} \vec{J}_a^*, \quad (2.492)$$

unde  $\vec{J}_S^*$  este *fluxul de entropie*,  $\vec{J}_{\mathcal{E}_i}^*$  este *fluxul de energie internă* și  $\vec{J}_a^*$  este *fluxul mărimii  $a$* , aleasă ca parametru extern. Presupunând că  $\sigma_{\mathcal{E}_i}$  și  $\sigma_a$  sunt nule ( $\mathcal{E}_i$  și  $a$  sunt mărimi conservative) din relațiile (2.483), (2.488) și (2.491), rezultă:

$$\sigma_S = \vec{J}_{\mathcal{E}_i}^* \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + \vec{J}_a^* \text{grad} \left( \frac{A}{T} \right) = (\vec{J}_{\mathcal{E}_i}^* + \vec{J}_a^* A) \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + \vec{J}_a^* \frac{\text{grad} A}{T}, \quad (2.493)$$

unde s-a folosit relația  $\text{div}(\alpha \vec{J}) = \alpha \text{div} \vec{J} + \vec{J} \cdot \text{grad} \alpha$ . Relația (2.493) evidențiază că producerea de entropie este legată de existența fluxurilor  $\vec{J}_{\mathcal{E}_i}^*$  și  $\vec{J}_a^*$ , sau cu alte cuvinte, aceste fluxuri sunt generatoare de ireversibilitate și creatoare de entropie. Comparând (2.492) cu (2.491), rezultă că:

$$\vec{J}_{\mathcal{E}_i}^* + \vec{J}_a^* A = T \vec{J}_S^*. \quad (2.494)$$

Acest flux fiind conjugat cu  $\text{grad} T$ , poate fi identificat cu *fluxul de căldură*  $\vec{q}$  astfel că relația (2.492) poate fi scrisă sub forma:

$$\sigma_S = \vec{q} \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + \vec{J}_a^* \cdot \frac{\text{grad} A}{T}. \quad (2.495)$$

### 2.18.3. Relațiile Onsager

În relația (2.492) intervin produsele scalare între fluxurile  $\vec{J}$  ale mărimilor de forță și gradientii mărimilor intensive. Notând cu  $\vec{F}_i$  *forța conjugată fluxului  $\vec{J}_i^*$* , unde:

$$\vec{F}_{\mathcal{E}_i} = \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) \text{ și } \vec{F}_a = \frac{\text{grad} A}{T} \quad (2.496)$$

putem rescrie relația (2.492) sub forma:

$$\sigma_S = \sum_i \vec{J}_i^* \cdot \vec{F}_i > 0. \quad (2.497)$$

La echilibru termodinamic forțele  $\vec{F}_i$  sunt nule și temperatura,  $T$  este uniformă, presiunea,  $p$  (conjugată cu  $\mathcal{V}$ ) este constantă, la fel și potențialul electric,  $U$  conjugat cu sarcina electrică  $q$  etc. De fapt, aceste forțe  $\vec{F}_i$  produc fluxurile  $\vec{J}_i^*$  și făcând, ca și

Onsager, ipoteza fundamentală conform căreia aceste relații sunt liniare (cazul sistemelor aflate într-o stare de neechilibru foarte apropiată de o stare de echilibru), adică:

$$\vec{J}_i^* = \sum_j L_{ij} \vec{F}_j. \quad (2.498)$$

Relațiile Onsager (2.498) sunt fenomenologice (de aceeași natură cu legea Ohm din electricitate), coeficienții fenomenologici  $L_{ij}$  fiind măsurați pentru fiecare substanță. Din argumente ale mecanicii statistice, acești coeficienți sunt simetrici:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (2.499)$$

Relațiile Onsager sunt bine verificate de forțele și fluxurile definite de ecuațiile (2.496) și (2.492).

#### 2.18.4. Aplicații la conducție

În cele ce urmează relațiile Onsager sunt aplicate fenomenelor de conducție a căldurii și respectiv electrică și se consideră că mediile supuse studiului sunt izotrope și omogene.

**Conducția căldurii.** Se consideră un sistem nedeformabil în care temperatura nu este uniformă și în care schimbul de energie se face doar sub formă de căldură (cazul barei conductoare legată la două surse de căldură din exemplul anterior). În acest caz relațiile (2.495) și (2.498) se scriu sub forma:

$$\sigma_S = \vec{q} \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2.500)$$

$$\vec{q} = L_{11} \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{L_{11}}{T^2} \text{grad} T = -k \text{grad} T. \quad (2.501)$$

Aceste expresii reprezintă *legea Fourier*, unde  $k$  este *coeficientul de conductivitate termică* ( $k > 0$ ).

**Conducția electrică.** În continuare se consideră un conductor electric cu o temperatură uniformă în care potențialul electric nu este uniform. Acest conductor este parcurs de curenți cu densitatea  $\vec{J}$ . În formula generală  $a$  este sarcina electrică și  $A$  este potențialul electric  $\mathcal{V}$ . În relația (2.496) forța generalizată este:

$$\vec{F} = \frac{\text{grad} A}{T} = -\frac{\text{grad} \mathcal{V}}{T} \quad (2.502)$$

de unde:

$$\sigma_S = -\vec{J} \cdot \frac{\text{grad} \mathcal{V}}{T} \quad (2.503)$$

și

$$\vec{J} = -\frac{L_{22}}{T} \text{grad} \mathcal{V} = \frac{L_{22}}{T} \vec{E} = \sigma \vec{E}, \quad (2.504)$$

unde  $\sigma$  este *conductivitatea electrică* ( $\sigma > 0$ ).

#### 2.18.5. Efectele termoelectrice

Când un conductor este supus unor gradiente de potențial electric și de temperatură, acesta este traversat de un flux de căldură și de un curent electric, cele două efecte fiind întotdeauna cuplate:

$$\vec{q} = L_{11} \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + L_{12} \frac{\vec{E}}{T} \quad (2.505)$$

$$\vec{J} = L_{21} \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + L_{22} \frac{\vec{E}}{T}. \quad (2.506)$$

Dacă gradientul de temperatură este nul, există în conductor în afara unui curent electric și un flux de căldură:

$$\vec{J} = L_{22} \frac{\vec{E}}{T} = \sigma \vec{E} \quad (2.507)$$

$$\vec{q} = L_{12} \frac{\vec{E}}{T} \quad (2.508)$$

unde  $\sigma = \frac{L_{22}}{T}$ . Un caz particular foarte important este cel în care curentul electric are intensitatea nulă. Acest caz apare dacă:

$$\vec{E} = -\text{grad} \mathcal{V} = \frac{1}{T} \frac{L_{21}}{L_{22}} \text{grad} T. \quad (2.509)$$

Total se întâmplă ca și cum gradientul de temperatură produce un câmp electric fictiv, opus câmpului aplicat și care se poate traduce printr-o *forță electromotoare* (*tensiune electromotoare*). Coeficientul termodinamic  $\varepsilon$  este definit de relația:

$$\varepsilon = \frac{1}{T} \frac{L_{21}}{L_{22}}. \quad (2.510)$$

Înlocuind relațiile (2.507) și (2.510) în (2.505) și (2.507), se obține relația:

$$\vec{J} = (\vec{E} - \varepsilon \text{grad} T) \sigma. \quad (2.511)$$

Punând condiția ca  $\vec{J} = 0$  și folosind relațiile (2.509) și (2.511), rezultă:

$$\vec{q} = \left( L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}} \right) \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{T^2 L_{22}} \text{grad} T \quad (2.512)$$

și comparând cu (2.500) și (2.501) se obține:

$$k = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{T^2 L_{22}}. \quad (2.513)$$

Astfel, în caz general, rezultă:

$$\vec{q} = -(T\sigma\varepsilon^2 + k) \text{grad} T + T\sigma\varepsilon \vec{E}. \quad (2.514)$$

Înlocuind relația (2.511) în (2.514) se poate scrie:

$$\vec{q} = -k \text{grad} T + T\varepsilon \vec{J}. \quad (2.515)$$

Ținând seama de relația (2.495) energia cedată mediului exterior de unitatea de volum poate fi scrisă sub forma:

$$-\text{div} \vec{J}_{E_i} = -\text{div} \vec{q} - \text{div} (\vec{J} \mathcal{V}). \quad (2.516)$$

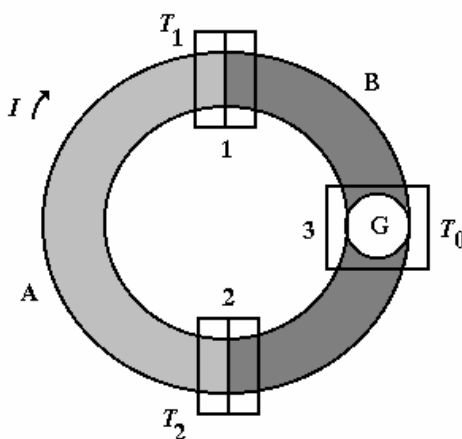
Întrucât  $\vec{J} = \text{constant}$  și  $\text{div} \vec{J} = 0$ , rezultă:

$$\begin{aligned}
-\operatorname{div} \vec{J}_{\mathcal{E}_i} &= -\operatorname{div} \vec{q} + \vec{J} \vec{E} = -\operatorname{div} \vec{q} + \vec{J} \left( \frac{\vec{J}}{\sigma} + \varepsilon \operatorname{grad} T \right) \\
&= \operatorname{div}(k \operatorname{grad} T) - \operatorname{div}(T \varepsilon \vec{J}) + \vec{J} \left( \frac{\vec{J}}{\sigma} + \varepsilon \operatorname{grad} T \right), \quad (2.517)
\end{aligned}$$

de unde:

$$-\operatorname{div} \vec{J}_{\mathcal{E}_i} = \operatorname{div}(k \operatorname{grad} T) - T \vec{J} \operatorname{grad} \varepsilon + \frac{\vec{J}^2}{\sigma}. \quad (2.518)$$

Termenii succesivi din relația (2.518) corespund: *fluxului de energie*, (în membrul stâng), *fluxului de căldură*, *căldurii Thomson* și *efectului Joule-Lenz*, (în membrul drept). Aplicațiile *efectelor termoelectrice* devin reale când se leagă doi conductori diferiți A și B, ansamblul reprezentând un *termocuplu* (fig. 2. 15).



**Fig. 2. 15.** Reprezentarea schematică a unui termocuplu.

Sudura A dintre conductori este menținută la temperatura  $T_1$  în timp ce sudura 2 dintre aceiași conductori este menținută la temperatura  $T_2$ . Extremitățile conductorilor sunt legate la aparatul G, menținut la temperatura constantă  $T_0$  pentru a nu introduce efecte termoelectrice suplimentare. În acest circuit se manifestă o mulțime de efecte.

**Efectul Seebeck.** *Efectul Seebeck* constă în producerea unei tensiuni electromotoare într-un circuit format din mai mulți conductori diferiți având punctele de contact menținute la temperaturi diferite. Se presupune că G este un detector de tensiune care funcționează la curent nul. Pentru  $\vec{J} = 0$ , relația (2.509) devine:

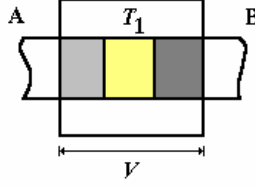
$$\varepsilon \operatorname{grad} T = \vec{E} = -\operatorname{grad} \mathcal{V}. \quad (2.519)$$

Coeficientul termoelectric  $\varepsilon$  depinde de natura conductorului și de temperatură. Integrând ecuația de-a lungul circuitului reprezentat în fig. 2. 15 se obține diferența de potențial la bornele detectorului G sau *tensiunea electromotoare a termocuplului*  $e$ :

$$e = \Delta \mathcal{V} = \int_{T_2}^{T_1} (\varepsilon_A - \varepsilon_B) dT. \quad (2.520)$$

**Efectul Peltier.** *Efectul Peltier* se manifestă prin degajarea de căldură (în afara celei rezultate prin efectul Joule-Lenz) în regiunea de contact a doi conductori diferiți.

În circuitul din fig. 2. 16 se introduce un generator,  $G$  care produce un curent de intensitate  $I$ . Se consideră pentru simplificare că toți conductorii au aceeași secțiune. În aceste condiții densitatea de curent este constantă de-a lungul circuitului. Se consideră un domeniu de volum  $V$  care conține sudura 1, menținută la temperatura  $T_1$  (fig. 2. 16).



**Fig. 2. 16.** Reprezentarea schematică a sudurii 1 din fig. 2. 15.

Ținând seama de relația (2.518) căldura schimbată cu mediul exterior de domeniul având volumul  $V$  este:

$$Q = \int [-(T_1 \vec{j} \cdot \text{grad} \varepsilon)] dV + \int \vec{j}^2 \frac{dV}{\sigma} = T_1 (\varepsilon_A - \varepsilon_B) I + R I^2. \quad (2.521)$$

Al doilea termen al relației (2.521) reprezintă căldura degajată prin efect Joule-Lenz. Primul termen reprezintă efectul Peltier și corespunde unei degajări sau absorbții de căldură. Definind *coeficientul Peltier al joncțiunii*:

$$\pi_{AB} = T_1 (\varepsilon_A - \varepsilon_B) \quad (2.522)$$

se poate găsi direct acest efect pornind de la fluxul de căldură exprimat de relația:

$$\vec{q} = -k \text{grad} T + T \varepsilon \vec{j}, \quad (2.523)$$

de unde:

$$\vec{q}_A - \vec{q}_B = T_1 (\varepsilon_A - \varepsilon_B) \vec{j}. \quad (2.524)$$

Dacă  $G$  este un generator, circuitul efectuează lucru mecanic consumând energie electrică și furnizează sursei calde căldura  $Q_1 = T_1 (\varepsilon_{A_1} - \varepsilon_{B_1}) I$  și primește de la sursa rece căldura  $Q_2 = T_2 (\varepsilon_{A_2} - \varepsilon_{B_2}) I$ . Sistemul funcționează ca un *refrigerator* și *pompă de căldură*. Dacă se inversează sensul curentului se obține un *generator de energie electrică*.

**Efectul Thomson.** Efectul Thomson constă în absorbția sau degajarea locală, suplimentară de căldură într-un conductor (semiconductor) parcurs de un curent electric și încălzit neuniform. În fig. 2. 15 se consideră un element din unul din cei doi conductori, supus unui gradient de temperatură și un gradient de potențial. În acest caz căldura cedată în exterior de unitatea de volum de conductor este dată de relația (2.518). Primul termen din membrul drept reprezintă contribuția la conducția termică. S-a verificat că în absența curentului se obține ecuația Fourier. Următorul termen  $(-T \vec{j} \cdot \text{grad} \varepsilon)$  reprezintă efectul Thomson, care corespunde unei degajări sau absorbții de căldură. Într-un material omogen, coeficientul termodinamic  $\varepsilon$  depinzând doar de  $T$ , se poate scrie:

$$-T \vec{j} \cdot \text{grad} \varepsilon = -T \frac{d\varepsilon}{dT} \vec{j} \cdot \text{grad} T = \tau \vec{j} \cdot \text{grad} T, \quad (2.525)$$

unde:

$$\tau = -T \frac{d\varepsilon}{dT} \quad (2.526)$$

reprezintă *coeficientul Thomson*.

Pentru un element de conductor supus unei diferențe de temperatură  $dT$  căldură schimbată cu mediul exterior este dată de relația:

$$dQ = \tau IdT. \quad (2.527)$$

Ținând seama de relațiile (2.522) și (2.527) permit deducerea *relației Kelvin* care leagă efectele Thomson și Peltier:

$$\tau_B - \tau_A = T \frac{d}{dT} \left( \frac{\pi_{AB}}{T} \right). \quad (2.528)$$

Folosind și relația care descrie efectul Seebeck diferențial:

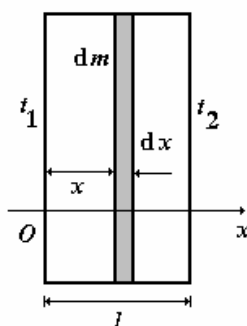
$$\frac{dq}{dT} = \varepsilon_B - \varepsilon_A, \quad (2.529)$$

se obține:

$$\tau_B - \tau_A = T \frac{d^2 e}{dT^2}. \quad (2.530)$$

## Probleme

**P.2.1.** O incintă paralelipipedică cu volumul  $V = 10^{-1} \text{ m}^3$  conține un gaz ideal ( $\mu = 28 \text{ kg/kmol}$ ) la presiunea  $p = 10^5 \text{ N/m}^2$  (fig. P.2.1).



**Fig. P.2.1.** Incinta cu gaz ideal.

Știind că în interiorul incintei temperatura între doi pereți opuși variază liniar de la  $t_1 = -23^\circ \text{ C}$  la  $t_2 = 27^\circ \text{ C}$  să se calculeze masa de gaz aflată în incintă. Se dă constanta universală a gazelor  $R = 8.314 \text{ J/Kmol} \cdot \text{K}$ .

**Rezolvare.** Întrucât temperatura gazului din interiorul incintei variază liniar cu distanța  $x$

$$T(x) = a + bx, \quad (\text{P.2.1.1})$$

unde  $a = T_1$  și  $b = \frac{T_2 - T_1}{l}$  se determină din condițiile la limită, masa de gaz se calculează cu ajutorul relației:

$$m = \int_0^l \frac{\mu p dV}{RT} = \int_0^l \frac{\mu p S dx}{R \left( T_1 + \frac{T_2 - T_1}{l} x \right)} = \frac{\mu p V}{R(T_2 - T_1)} \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,122 \text{ kg}. \quad (\text{P.2.1.2})$$

**P.2.2.** Un gaz ideal aflat inițial la presiunea  $p_1$  și temperatura  $T_1$  se destinde după legea:

$$T = aV - bV^2 \quad (\text{P.2.2.1})$$

unde  $a$  și  $b$  sunt constante. Se cere să se calculeze: a) variația energiei interne a  $\nu$  kmoli de gaz atunci când volumul său crește de două ori; b) lucrul mecanic efectuat de gaz în cursul destinderii de la punctul a) al problemei. Se cunosc: exponentul adiabatic,  $\gamma$  și constanta universală a gazelor,  $R$ .

**Rezolvare.** a) Variația energiei interne a gazului ideal este

$$\Delta E_i = \nu C_V (T_2 - T_1). \quad (\text{P.2.2.2})$$

Ținând seama de expresia exponentul adiabatic  $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V}$  și de ecuația de stare a gazului ideal  $p_1 V_1 = \nu R T_1$ , cu datele problemei ( $V_2 = 2V_1$ ) se obține succesiv:

$$\begin{aligned} \Delta E_i &= \nu C_V \left[ (aV_2 - bV_2^2) - (aV_1 - bV_1^2) \right] = \nu \frac{R}{\gamma - 1} V_1 (a - 3bV_1) \\ &= \nu \frac{R}{\gamma - 1} \frac{RT_1}{p_1} \left( a - 3b \frac{RT_1}{p_1} \right). \end{aligned} \quad (\text{P.2.2.3})$$

b) Lucrul mecanic efectuat de gaz se poate calcula cu ajutorul relației:

$$\mathcal{L} = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (\text{P.2.2.4})$$

unde

$$p = \frac{\nu RT}{V} = \frac{\nu R(aV - bV^2)}{V}. \quad (\text{P.2.2.5})$$

Ținând seama de relațiile (P.2.2.4) și (P.2.2.5) rezultă:

$$\mathcal{L} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{(aV - bV^2)}{V} dV = \frac{R^2 T_1}{p_1} \left( a - \frac{3b}{2} \frac{RT_1}{p_1} \right). \quad (\text{P.2.2.6})$$

**P.2.3.** Un gaz ideal suferă o transformare politropă  $pV^2 = \text{constant}$ . Să se calculeze capacitatea termică în această transformare. Se dă constanta universală a gazelor,  $R$ .

**Rezolvare.** Capacitatea termică este de relația

$$C = \frac{1}{\nu} \frac{dQ}{dT}. \quad (\text{P.2.3.1})$$

Ținând seama de expresia principiului I al termodinamicii

$$dQ = dE_i + d\mathcal{L} = \nu C_V dT + p dV \quad (\text{P.2.3.2})$$

se obține

$$C = C_V + \frac{p dV}{\nu dT}. \quad (\text{P.2.3.3})$$

Cu ajutorul ecuației termice de stare a gazului ideal  $p = \frac{\nu RT}{V}$  ecuația politropei

$pV^2 = \text{constant}$  devine  $TV = \text{constant}$ , de unde  $\frac{dV}{dT} = -\frac{V}{T}$ , iar

$$C = C_V - \frac{pV}{\nu T} = C_V - R = \frac{3}{2}R - R = \frac{1}{2}R. \quad (\text{P.2.3.4})$$

**P.2.4.** Un gaz perfect suferă un proces cvasistatic reversibil în care presiunea variază cu volumul după legea:

$$p = p_0 - aV \quad (\text{P.2.4.1})$$

unde  $p_0$  și  $a$  sunt constante pozitive. Să se determine: a) relația dintre presiune și temperatură și b) temperatura maximă.

**Rezolvare.** a) Relația dintre presiune și temperatură se obține eliminând volumul între ecuația de stare termică, (care definește o familie de izoterme (fig. P.2.4.1)):

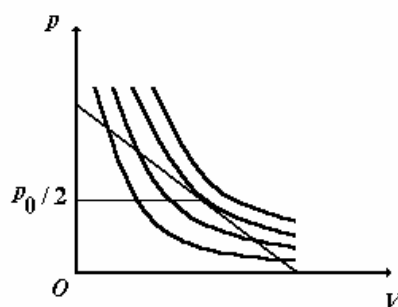
$$pV = \nu RT \quad (\text{P.2.4.2})$$

și ecuația procesului cvasistatic reversibil (P.2.4.1):

$$p^2 - p_0 p + a\nu RT = 0, \quad (\text{P.2.4.3})$$

de unde

$$p_{1,2} = (p_0/2) \pm \sqrt{\left(\frac{p_0^2}{4}\right) - a\nu RT}. \quad (\text{P.2.4.4})$$



**Fig. P.2.4.1.** Reprezentarea grafică a familiei de izoterme și a procesului cvasistatic reversibil pentru care  $p = p_0 - aV$ .

b) Temperatura se obține din relația (P.2.4.3) sub forma:

$$T = \frac{p_0 p - p^2}{a\nu R}. \quad (\text{P.2.4.5})$$

Din condiția de extrem

$$\frac{dT}{dp} = 0. \quad (\text{P.2.4.6})$$

se obține  $p = p_0/2$  și valoarea maximă a temperaturii:

$$T_0 = \frac{p_0^2}{4a\nu R}. \quad (\text{P.2.4.7})$$

Se observă că pentru  $p = p_0/2$  curba procesului cvasistatic este tangențială la izoterma  $T_0$  (fig. P.2.4.1). Pentru  $p > p_0/2$ , temperatura scade odată cu creșterea presiunii, iar pentru  $p < p_0/2$ , temperatura scade odată cu micșorarea presiunii.

**P.2.5.** Să se determine expresia coeficientului de variație a presiunii cu temperatura

$$\chi = \frac{1}{p_0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{P.2.5.1})$$

în cazul unui gaz Van der Waals descris de ecuația termică de stare

$$\left( p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu \cdot b) = \nu RT, \quad (\text{P.2.5.2})$$

unde  $a$  și  $b$  sunt constante.

**Rezolvare.** Din ecuația termică de stare (P.2.5.2) se obține presiunea gazului sub forma:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu \cdot b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}. \quad (\text{P.2.5.3})$$

Ținând seama de relația de definiție (P.2.5.1) expresia coeficientului de variație a presiunii cu temperatura este:

$$\chi = \frac{1}{p_0} \frac{\nu R}{V - \nu \cdot b}, \quad (\text{P.2.5.4})$$

unde  $p_0$  este presiunea stării de referință.

**P.2.6.** Să se stabilească relația Mayer pentru gazul real Van der Waals.

**Rezolvare.** Ținând seama de relațiile de definiție ale capacităților calorice la presiune și volum constant se obține succesiv:

$$\begin{aligned} C_P &= \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{\nu} \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T} \right)_P + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \\ &= \frac{1}{\nu} \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \\ &= C_V + \frac{1}{\nu} \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \end{aligned} \quad (\text{P.2.6.1})$$

iar

$$C_P - C_V = \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{P.2.6.2})$$

Diferențiind ecuația Van der Waals

$$\left( p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu \cdot b) = \nu RT \quad (\text{P.2.6.3})$$

la presiune constantă, rezultă:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\nu R}{\frac{2\nu^3 ab}{V^3} - \frac{\nu^2 a}{V^2} + p}. \quad (\text{P.2.6.4})$$

Ținând seama că în cazul gazului real Van der Waals

$$\left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T = \frac{\nu^2 a}{V^2} \quad (\text{P.2.6.5})$$

și de relațiile (P.2.6.3) și (P.2.6.4) se obține în final relația Mayer

$$C_p - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2\nu a}{TRV^3}(V - \nu b)^2}. \quad (\text{P.2.6.6})$$

În cazul gazului ideal corecțiile  $a$  și  $b$  ale gazului real Van de Waals se pot neglija, iar relația Mayer (P.2.6.6) devine  $C_p - C_V = R$ .

**P.2.7.** Să se calculeze variația entropiei pentru  $\nu$  moli de gaz biatomic, când se dilată de la volumul  $V_1$  la volumul  $V_2 = nV_1$ , dacă dilatarea se face: a) pe o politropă ( $pV^k = \text{constant}$ ), b) pe o izotermă. Se cunosc:  $C_V$  și indicele politropei  $k$ .

**Rezolvare.** a) Ținând seama de expresiile variației entropiei

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{P.2.7.1})$$

și de cea corespunzătoare transformării politrope

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \quad (\text{P.2.7.2})$$

se obține în final

$$\Delta S = \nu C_V \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu [C_V(k-1) - R] \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{\nu R}{2} [5k-1] \ln n, \quad (\text{P.2.7.3})$$

unde  $C_V = \frac{5R}{2}$ .

b) În cazul izotermei,  $T = \text{constant}$ ,  $k = 1$ , iar de expresia variației entropiei devine:

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln n. \quad (\text{P.2.7.4})$$

**P.2.8.** Pentru un kmol de gaz perfect, a cărui căldură molară variază după legea  $C_v = a - bT$ , unde  $a$  și  $b$  sunt constante, iar  $T$  este temperatura, să se calculeze: a) energia liberă,  $F$ , b) entalpia liberă,  $G$ .

**Rezolvare.** a) Energia liberă a unui sistem termodinamic este dată de relația:

$$F = E_i - ST \quad (\text{P.2.8.1})$$

unde:

$$E_i = \int C_v dT = \int (a - bT) dT = aT - \frac{bT^2}{2} + E_{i0} \quad (\text{P.2.8.2})$$

este energia internă, iar

$$S = \int \frac{C_v}{T} dT + \int \frac{p}{T} dV = a \ln T - bT + R \ln V + S_0 \quad (\text{P.2.8.3})$$

este entropia sistemului.

Din relațiile (P.2.8.2) și (P.2.8.3) se obține energia liberă sub forma:

$$F = aT + \frac{bT^2}{2} - aT \ln T - RT \ln V - TS_0 + \mathcal{E}_{i0} \quad (\text{P.2.8.4})$$

b) Entalpia liberă se calculează din relația:

$$G = F + pV = aT + \frac{bT^2}{2} - aT \ln T - RT(\ln V - 1) - TS_0 + \mathcal{E}_{i0} \quad (\text{P.2.8.5})$$

**P.2.9.** Se amestecă o cantitate  $m_1$  dintr-un lichid, având căldura specifică  $c_1$ , la temperatura  $T_1$ , cu o cantitate  $m_2$  dintr-un alt lichid, având căldura specifică  $c_2$ , la temperatura  $T_2$ . a) Considerând că  $T_1 > T_2$  să se calculeze variația entropiei până când sistemul ajunge în starea de echilibru termic, știind că lichidele nu reacționează chimic între ele. b) Să se arate că  $\Delta S > 0$ , pentru cazul particular când  $m_1 = m_2 = m$  și  $c_1 = c_2 = c$ .

**Rezolvare.** a) Din ecuația corespunzătoare echilibrului termic

$$Q_{cedat} = Q_{absorbit} \quad (\text{P.2.9.1})$$

se obține temperatura de echilibru

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}. \quad (\text{P.2.9.2})$$

Variația totală a entropiei este dată de relația:

$$\begin{aligned} \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 &= m_1 c_1 \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + m_2 c_2 \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2}, \\ &= m_1 c_1 \ln \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{T_1 (m_1 c_1 + m_2 c_2)} + m_2 c_2 \ln \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{T_2 (m_1 c_1 + m_2 c_2)}. \end{aligned} \quad (\text{P.2.9.3})$$

b) În cazul particular

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad (\text{P.2.9.4})$$

iar variația entropiei devine:

$$\Delta S = mc \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0, \quad (\text{P.2.9.5})$$

întrucât

$$(T_1 + T_2)^2 > 4T_1 T_2. \quad (\text{P.2.9.6})$$

**P.2.10.** Să se calculeze: a) energia liberă și b) entalpia liberă pentru  $\nu$  kmoli de gaz real care satisface ecuația Van der Waals.

**Rezolvare.** a) Ținând seama de expresiile energiei interne

$$\mathcal{E}_i = \nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V} + \mathcal{E}_{i0} \quad (\text{P.2.10.1})$$

și entropiei

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln(V - \nu b) + S_0 \quad (\text{P.2.10.2})$$

se obține expresia energiei libere sub forma:

$$F = \mathcal{E}_i - TS = \nu C_V T(1 - \ln T) - \frac{\nu^2 a}{V} + \nu RT \ln(V - \nu b) + \mathcal{E}_{i0} - TS_0. \quad (\text{P.2.10.3})$$

b) Entalpia liberă este dată de relația:

$$G = F + pV = \nu C_V T(1 - \ln T) - \frac{2\nu^2 a}{V} + \nu RT \ln(V - \nu b) + \frac{\nu RTV}{V - \nu b} + \mathcal{E}_{i0} - TS_0. \quad (\text{P.2.10.4})$$

**P.2.11.** Ecuația de stare a radiației termice este:

$$p = \frac{e_i(T)}{3} \quad (\text{P.2.11.1})$$

unde  $e_i(T)$  este densitatea de energie internă a radiației. Să se calculeze: a) energia internă și b) entropia corespunzătoare radiației termice.

**Rezolvare.** a) Știind că în general energia internă  $\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_i(T, V)$  și entropia  $S = S(T, V)$ , prin diferențiere rezultă:

$$d\mathcal{E}_i = \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T dV, \quad (\text{P.2.11.2})$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (\text{P.2.11.3})$$

Ținând seama de ecuația fundamentală a termodinamicii

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{d\mathcal{E}_i + d\mathcal{L}}{T} = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T dV + p dV \right], \quad (\text{P.2.11.4})$$

în urma identificării relațiilor (P.2.11.3) și (P.2.11.4), se obține:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T} \right)_V \quad (\text{P.2.11.5})$$

și

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (\text{P.2.11.6})$$

Din relațiile (P.2.11.5) și (P.2.11.6), rezultă:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_i}{\partial T \partial V} \quad (\text{P.2.11.7})$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \frac{\partial^2 \mathcal{E}_i}{\partial V \partial T} \right]. \quad (\text{P.2.11.8})$$

Ținând seama că entropia este o funcție de stare care are o diferențială exactă, în urma identificării relațiilor (P.2.11.7) și (P.2.11.8), se obține:

$$\left( \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (\text{P.2.11.9})$$

Înlocuind  $\mathcal{E}_i = V e_i$  și relația (P.2.11.2) în (P.2.11.9), rezultă:

$$e_i(T) = \frac{T}{3} \frac{de_i(T)}{dT} - \frac{e_i(T)}{3}. \quad (\text{P.2.11.10})$$

În urma integrării ecuației (P.2.11.10) se obține expresia densității de energie internă:

$$e_i(T) = \text{constant} T^4 = aT^4 \quad (\text{P.2.11.11})$$

și respectiv a energiei interne:

$$\mathcal{E}_i(T) = V e_i(T) = aVT^4. \quad (\text{P.2.11.12})$$

b) Din relațiile (P.2.11.4) și (P.2.11.12), rezultă:

$$dS = \frac{d\mathcal{E}_i + p dV}{T} = \frac{1}{T} [V de_i + (p + e_i) dV] = d\left(\frac{4}{3} aVT^3\right) \quad (\text{P.2.11.13})$$

și în final după integrarea ecuației (P.2.11.13), expresia entropiei

$$S(T) = \frac{4}{3} aVT^3. \quad (\text{P.2.11.14})$$

**P.2.12.** Considerând că energia internă a unei substanțe paramagnetice ideală depinde numai de temperatură, să se calculeze diferența capacităților calorice  $C_H - C_M$ .

**Rezolvare.** Din ecuația termică de stare,  $A = A(a, T)$  și ecuația calorică de stare,  $\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_i(a, T)$ , unde  $a$  și  $A$  sunt parametri externi respectiv forțele generalizate, relațiile de definiție ale capacităților calorice corespunzătoare acestor parametri se obțin cu ajutorul principiului I al termodinamicii sub forma:

$$\begin{aligned} C_A &= \left(\frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T}\right)_a + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial a}\right)_T + A\right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A \\ &= C_a + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial a}\right)_T + A\right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A, \end{aligned} \quad (\text{P.2.12.1})$$

iar

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial a}\right)_T + A\right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A. \quad (\text{P.2.12.2})$$

În cazul unei substanțe paramagnetice,  $A = -H$  și  $a = M$ ,  $H$  fiind intensitatea câmpului magnetic iar  $M$  magnetizarea, iar relația (P.2.12.2) devine:

$$C_H - C_M = \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial M}\right)_T - H\right] \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H. \quad (\text{P.2.12.3})$$

Din ecuația termică de stare  $M = \chi_m H$  și legea Curie  $\chi_m = \frac{C}{T}$ , unde  $\chi_m$  și  $C$  sunt susceptibilitatea magnetică și respectiv constanta Curie, rezultă:

$$M = \frac{CH}{T}. \quad (\text{P.2.12.4})$$

Întrucât pentru o substanță paramagnetică ideală  $\left(\frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial M}\right)_T = 0$  din relațiile (P.2.12.3) și (P.2.12.4) se obține în final:

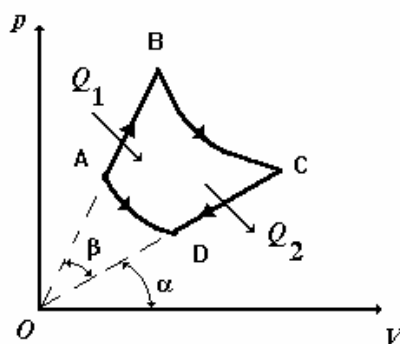
$$C_H - C_M = \frac{CH^2}{T^2}. \quad (\text{P.2.12.5})$$

**P.2.13.** Să se calculeze randamentul unei mașini termice care funcționează cu un gaz perfect după ciclul reprezentat în fig. P.2.13.1, când transformările BC și DA sunt adiabaticice.

Se cunosc:  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  și  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ , iar căldurile molare în transformările AB și CD sunt egale cu  $2R$ .

**Rezolvare.** Randamentul mașinii termice este dat de relația:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_{AB}|}{Q_{CD}} = 1 - \frac{\nu C(T_C - T_D)}{\nu C(T_B - T_A)} = 1 - \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A}. \quad (\text{P.2.13.1})$$



**Fig. P.2.13.1.** Ciclul parcurs de mașina termică.

Din ecuațiile transformărilor adiabaticice:

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}, \quad T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}, \quad (\text{P.2.13.2})$$

și respectiv ale transformărilor AB și CD:

$$p_A = V_A \operatorname{tg}(\alpha + \beta), \quad p_B = V_B \operatorname{tg}(\alpha + \beta), \quad (\text{P.2.13.3})$$

$$p_C = V_C \operatorname{tg} \alpha, \quad p_D = V_D \operatorname{tg} \alpha, \quad (\text{P.2.13.4})$$

se obțin relațiile:

$$V_A = \left[ \frac{\nu R T_A}{\operatorname{tg}(\alpha + \beta)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad V_B = \left[ \frac{\nu R T_B}{\operatorname{tg}(\alpha + \beta)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{P.2.13.5})$$

$$V_C = \left[ \frac{\nu R T_C}{\operatorname{tg} \alpha} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad V_D = \left[ \frac{\nu R T_D}{\operatorname{tg} \alpha} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{P.2.13.6})$$

Eliminând volumele între relațiile (P.2.13.2), (P.2.13.5) și (P.2.13.6), rezultă:

$$T_D = \left[ \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg}(\alpha + \beta)} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}} T_A, \quad T_C = \left[ \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg}(\alpha + \beta)} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}} T_B. \quad (\text{P.2.13.7})$$

Înlocuind temperaturile date de relația (P.2.13.7) în expresia randamentului (P.2.13.1), se obține în final:

$$\eta = 1 - \frac{\left[ \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg}(\alpha + \beta)} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}} T_B - \left[ \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg}(\alpha + \beta)} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}} T_A}{T_B - T_A} = 1 - \left[ \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg}(\alpha + \beta)} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}}. \quad (\text{P.2.13.8})$$

**P.2.14.** Să se evalueze căldurile latente în cazul când  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ .

**Rezolvare.** Din definiția căldurilor latente și respectiv a entropiei  $dS = \frac{dQ}{T}$ , rezultă:

$$\lambda_k = \left( \frac{\partial Q}{\partial a_k} \right)_{T, a_l, l \neq k} = T \left( \frac{\partial S}{\partial a_k} \right)_{T, a_l, l \neq k}. \quad (\text{P.2.14.1})$$

Ținând seama de expresia diferențialei energiei libere:

$$dF = -SdT + \sum_k A_k da_k, \quad (\text{P.2.14.2})$$

din condiția de integrabilitate se obține:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial a_k} \right)_{T, a_l, l \neq k} = - \left( \frac{\partial A_k}{\partial T} \right)_{a_l, l \neq k}. \quad (\text{P.2.14.3})$$

Înlocuind relația (P.2.14.3) în (P.2.14.1) și trecând la limită, rezultă:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lambda_k = \lim_{T \rightarrow 0} \left[ -T \left( \frac{\partial A_k}{\partial T} \right)_{a_l, l \neq k} \right] = 0. \quad (\text{P.2.14.4})$$

**P.2.15.** Să se evalueze forțele generalizate și coordonatele generalizate în cazul când  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ .

**Rezolvare.** Coeficientul termodinamic, asociat coordonatei  $a$  este date de relația:

$$\gamma_a(T) = \frac{1}{a_0} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_A, \quad (\text{P.2.15.1})$$

unde  $a_0$  este valoarea de referință a acestei coordonate, iar  $A$  este forța generalizată conjugată lui  $a$ . Ținând seama de expresia diferențialei entalpiei libere:

$$dG = -SdT - a dA, \quad (\text{P.2.15.2})$$

din condiția de integrabilitate se obține:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_T = - \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_A, \quad (\text{P.2.15.3})$$

iar

$$\gamma_a(T) = \frac{1}{a_0} \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_A. \quad (\text{P.2.15.4})$$

În cazul când  $A = \text{constant}$ ,  $C_A = \frac{dQ}{dT}$ , iar

$$S = \int_0^T \frac{C_A dT}{T}. \quad (\text{P.2.15.5})$$

și

$$\gamma_a(T) = \frac{1}{a_0} \int_0^T \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_A}{\partial A} \right)_T dT. \quad (\text{P.2.15.6})$$

Din expresia diferențialei entropiei  $S = S(p, T)$ , a principiului I al termodinamicii și din condiția  $\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}$ , rezultă:

$$\left( \frac{\partial C_A}{\partial A} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_A. \quad (\text{P.2.15.7})$$

Înlocuind relația (P.2.15.7) în (P.2.15.6), se obține succesiv:

$$\gamma_a(T) = \frac{1}{a_0} \int_0^T \left( \frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_A dT = \frac{1}{a_0} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_A - \frac{1}{a_0} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_{A, T=0} = \gamma_a(T) - \gamma_a(0) \quad (\text{P.2.15.8})$$

și deci  $\gamma_a(0) = 0$  pentru  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ , iar  $a$  devine independent de temperatură.