

Tema 4. Principiul II al termodinamicii

Toate procesele care se produc în natură sunt împărțite în reversibile (de echilibru) și ireversibile (de neechilibru))

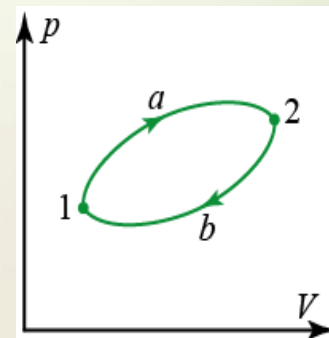
Toate procesele termice care se produc în natură cu viteză finită sunt, **ireversibile**



Corp de lucru – gaz introdus în cilindrul mașinii termice

Punem în contact termic cu cilindrul un corp al cărei temperatură este mai mare decât cea a gazului (**încălzitor**)

$$1a2 \quad \longrightarrow \quad Q_1 = U_2 - U_1 + L_1$$



Punem cilindrul în contact cu un corp al cărei temperatură este mai joasă decât cea a gazului din cilindru (**răcitor**)

$$2b1 \quad \longrightarrow \quad -Q_2 = U_1 - U_2 - L_2$$

Tema 4. Principiul II al termodinamicii

$$Q_1 - Q_2 = L_1 - L_2 = L$$

Astfel, într-un proces ciclic cantitatea de căldură $Q = Q_1 - Q_2$ se consumă pentru efectuarea lucrului mecanic $L = L_1 - L_2$

Randamentul mașinii termice

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Coeficientul frigorific

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{L'} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

Este oare posibilă crearea perpetuum mobile de genul II ($Q_2 = 0$, $\eta = 1$)?

Diferite formulări ale principiului II al termodinamicii

Thomson

Este imposibil un proces ciclic, unicul rezultat al căruia ar fi efectuarea lucrului mecanic pe seama răcirii unui singur depozit de căldură.

Clausius

Căldura nu poate trece spontan de la un corp mai rece la altul mai cald.

Tema 4. Principiul II al termodinamicii

Planck

Este imposibil de construit o mașină de funcționare periodică, unicul rezultat al căreia ar fi ridicarea unei greutatei pe seama răcirii unui depozit de căldură.

Teorema I a lui Carnot

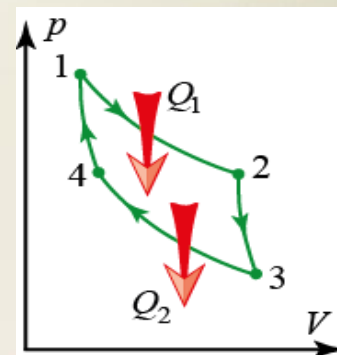
Randamentul mașinii Carnot depinde numai de temperaturile T_1 și T_2 ale încălzitorului și răcitorului și nu depinde de structura mașinii și nici de tipul corpului de lucru.

$$Q_1 = L_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad |Q_2| = -L_{34} = -\frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\left. \begin{array}{l} T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \rightarrow \frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2}{T_1}$$

În acest mod

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$



Tema 4. Principiul II al termodinamicii

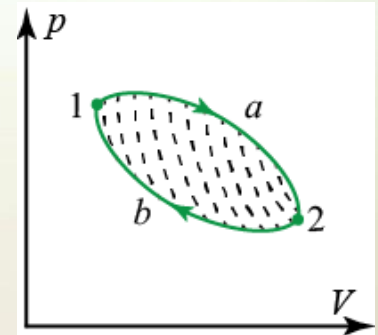
Teorema II Carnot

Randamentul oricărei mașini termice nu poate întrece randamentul mașinii ideale ce funcționează după ciclul Carnot între aceleași temperaturi ale încălzitorului și răcitorului.

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \longrightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Pentru un proces ciclic arbitrar

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i^{1a2}}{T_i} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i^{2b1}}{T_i} \leq 0 \quad \longrightarrow \quad \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \longrightarrow$$



Inegalitatea lui Clausius

$$\oint_{1a2b1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$\frac{\delta Q}{T} - \text{căldură redusă}$$

Tema 4. Principiul II al termodinamicii

Analizăm un proces cvasistatic.

Pentru procesul direct $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

Pentru procesul invers $\oint \frac{\delta' Q}{T} \leq 0$, dar pentru un proces cvasistatic $\delta' Q = -\delta Q$, prin urmare

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

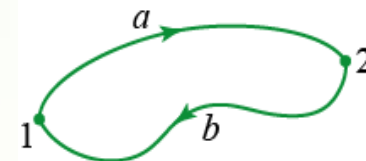
Astfel, pentru un proces cvasistatic, inegalitatea Clausius va fi

$$\oint_{\text{cv.st.}} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad - \text{egalitatea lui Clausius}$$

Tema 4. Principiul II al termodinamicii

Pentru procesul ciclic cvasistatic (reversibil) $1a2b1$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0$$



sau

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} - \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \longrightarrow \quad \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}$$

Căldura redusă primită de un sistem pe parcursul oricărui proces ciclic cvasistatic este egală cu zero.

sau

Căldura redusă primită de un sistem într-un proces cvasistatic nu depinde de traiectoria de tranziție și se determină numai de stările inițială și finală ale sistemului.

Tema 4. Principiul II al termodinamicii

Astfel, căldura redusă este o funcție a stării sistemului termodinamic. Clausius a numit această funcție entropie (din greacă: **rotire, viraj**), deoarece caracterizează gradul de reversibilitate al proceselor termodinamice .

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{cv.stat.}} \quad \longrightarrow \quad \Delta S \equiv S_2 - S_1 = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}$$

Calculăm variația entropiei unui gaz ideal care participă la diverse procese cvasistatice

Pentru un proces cvasistatic arbitrar

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta L}{T} = \frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Tema 4. Principiul II al termodinamicii

1) Procesul adiabatic (proces izoentropic):

$$\delta Q = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \longrightarrow \quad S = \text{const.}$$

2) Procesul izoterm:

$$\Delta S = \frac{m}{M} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)_{T=\text{const}} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3) Procesul izocor:

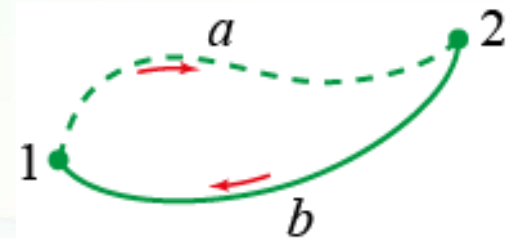
$$\Delta S = \frac{m}{M} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)_{V=\text{const}} = \frac{m}{M} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

4) Proces izobar:

$$\Delta S = \frac{m}{M} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)_{p=\text{const}} = \frac{m}{M} C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Tema 4. Principiul II al termodinamicii

Analizăm un proces de neechilibru 1a2 între stările de echilibru 1 și 2, precum și procesul cvasistatic 2b1:



Conform inegalității lui Clausius

$$\oint_{1a2b1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \text{dar} \quad \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2$$

Obținem

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}$$

Dacă sistemul este izolat termic $\delta Q = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta S \geq 0$

Legea creșterii entropiei:

Entropia unui sistem termodinamic izolat termic nu poate scădea: ea poate numai să crească sau să rămână constantă.

Tema 4. Principiul II al termodinamicii

Entropia are proprietatea aditivității:

$$S = \sum_{i=1}^N S_i$$

Principiul II al termodinamicii

Într-un sistem izolat termic, toate fenomenele termice se produc cel mai probabil în direcția care conduce la o creștere a entropiei

Entropia este asociată cu probabilitatea termodinamică.

Potrivit lui Boltzmann

$$S = k \ln W$$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ – constanta lui Boltzmann

Tema 4. Principiul II al termodinamicii

Probabilitatea termodinamică (ponderea statistică) a unei stări a sistemului este numărul tuturor modurilor acceptabile posibile prin care poate fi specificată starea unui sistem dat.

sensul fizic al entropiei

Entropia unui sistem este o măsură a apropierii sale de o stare de echilibru sau o măsură a haosului în sistem

