

TERMODINAMICA

Teorema de echipartiție a energiei după gradele de libertate

Fiecărui grad de libertate al moleculei unui gaz îi corespunde o energie medie:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} k_B T$$

Energia internă a gazului este:

$$U = Nf\varepsilon = \frac{f}{2} Nk_B T = \frac{f}{2} \nu RT$$

$$f = 3N - l$$

$k_B = 1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ – constanta lui Boltzmann

$R = 8,31433 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ - constanta universală a gazelor

Transformare termodinamică sau **proces termodinamic** - energia internă a sistemului se modifică (parametrii externi datorita efectuării de lucru mecanic; sau parametrii interni -schimb de *căldură*).

TERMODINAMICA

Principiile termodinamicii

Principiul zero al termodinamicii:

Enunt: Dacă două sisteme termodinamice sunt la echilibru termodinamic cu al treilea, atunci ele sunt la echilibru termodinamic și între ele.

Proprietatea de echilibru termodinamic este **tranzitivă**, adică se transmite de la un sistem la altul, dacă sistemele se află în contact.

Două sisteme termodinamice sunt la echilibru termodinamic dacă au aceeași **temperatură empirică t** .

Aceasta poate fi pusă în legătură cu **temperatura termodinamică T** :

$$T = t + 273,15 \quad \Delta T = \Delta t$$

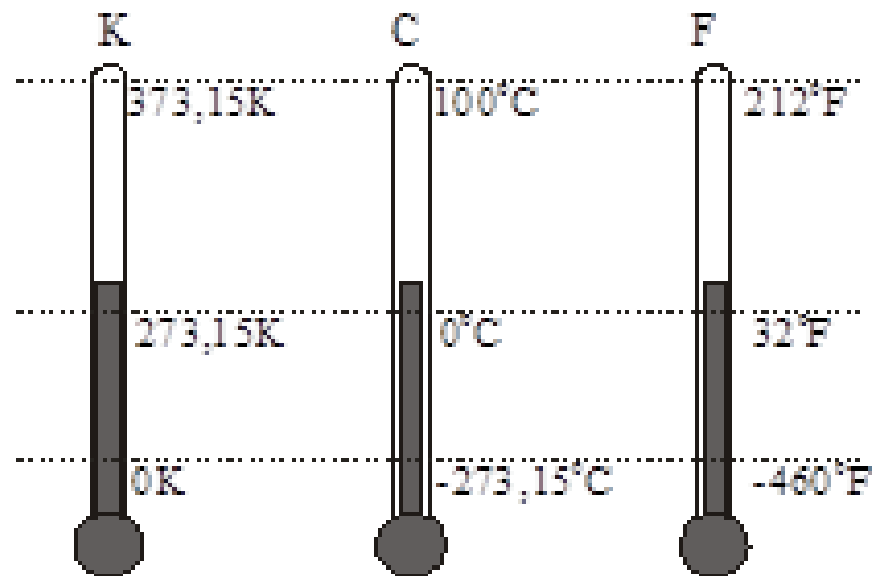
Diferența dintre temperaturile absolute ΔT (măsurată în grade Kelvin, K) este egală cu diferența de temperatură empirică Δt (în grade Celsius °C). Gradul Kelvin este egal cu gradul Celsius, diferă doar originea scării Kelvin, care este deplasată față de scara Celsius.

Principiile termodinamicii

Scările: Kelvin, Celsius și Fahrenheit

$$t_c = T - 273,15$$

$$t_f = t_c \cdot \frac{9}{5} + 32$$



TERMODINAMICA

Principiile termodinamicii

Principiul întâi al termodinamicii

Enunt: Cantitatea de căldură (infinitesimală sau finită) absorbită de un sistem termodinamic este egală cu creșterea (infinitesimală sau finită) a energiei interne a sistemului plus lucrul mecanic (infinitesimal sau finit) efectuat de sistem asupra mediului ambiant.

Expresia matematică a principiului întâi al termodinamicii este:

- sub formă diferențială sau locală: $\delta Q = dU + \delta L$

-sub formă integrală sau globală: $Q = \Delta U + L$

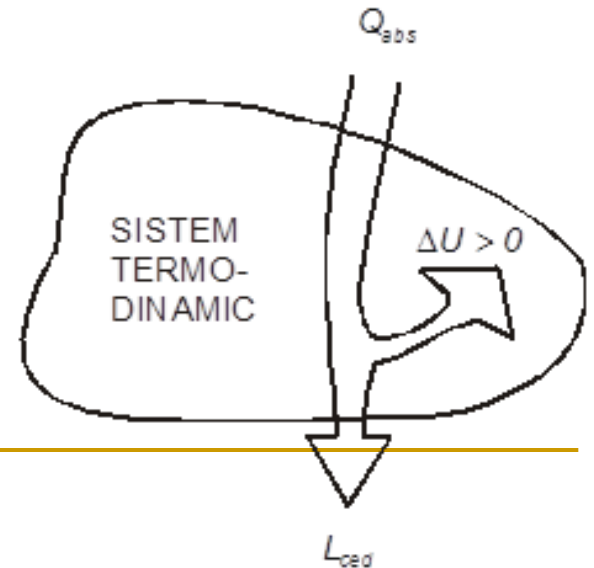
Observație: Cantitatea de căldură Q și lucrul mecanic L *nu sunt funcții de stare, ci sunt funcții de proces*. Aceste mărimi nu sunt diferențiale totale exacte, deci integrala din aceste mărimi va depinde de drumul de integrare, deci de procesul efectuat de sistem.

TERMODINAMICA

Capacitatea calorică molară pentru parametrul a_i constant:

$$C_{a_i} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{a_i = \text{const}}$$

$$dQ = \nu C_{a_i} dT$$



- cantitatea de căldură absorbită de sistem este pozitivă: $dQ_{abs} > 0$
- cantitatea de căldură cedată de sistem este negativă: $dQ_{ced} < 0$

Observatie: Lucrul mecanic și cantitatea de căldură au semne contrare!

Exemplu: un singur parametru, presiunea p :

$$dQ = dU + p dV, \quad dU = \nu C_V dT \quad dQ = \nu C_V dT + p dV$$

TERMODINAMICA

Principiile termodinamicii

Principiul al doilea al termodinamicii se referă la sensul de desfășurare a transformărilor din termodinamică.

Transformările pot fi:

- **reversibile**, când sistemul poate reveni la starea inițială trecând prin aceleași stări intermediare de echilibru;
- **ireversibile**, când revenirea la starea inițială nu se poate face trecând prin aceleași stări, ci sistemul revine prin alte stări .

Procese naturale sunt ireversibile.

Formularea lui Clausius: Cantitatea de căldură nu poate trece de la sine de la un corp mai rece la un corp mai cald, ci numai invers.

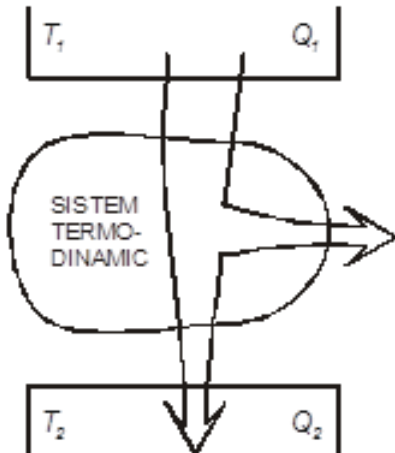
Formularea lui Kelvin: Nu se poate realiza un proces termodinamic ciclic în care întreaga cantitate de căldură să se transforme în lucru mecanic.

TERMODINAMICA

Principiile termodinamicii-principiul II

Teoremele lui Carnot:

1. Randamentul unei mașini termice ideale *reversibile* depinde numai de temperatura T_1 a sursei calde și de temperatura T_2 a sursei reci și nu depinde de natura substanței de lucru.
2. Randamentul unei mașini termice *ireversibile* este întotdeauna mai mic decât randamentul unei mașini termice ideale *reversibile*, care funcționează între aceleași limite de temperatură.



$$\eta_{irev} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq \eta_{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} \leq 0$$

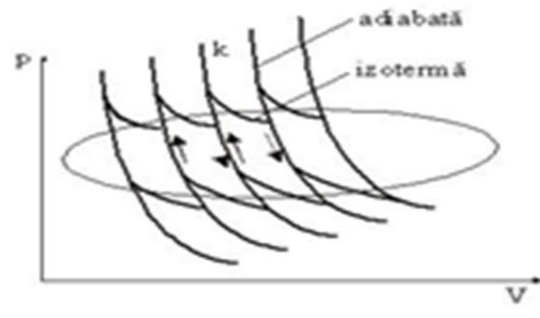
$$\sum_k \frac{Q_k}{T_k} \leq 0$$

TERMODINAMICA

■ Principiile termodinamicii-principiul II

Inegalitatea lui Clausius:

$$\sum_k \frac{Q_k}{T_k} \leq 0$$



Pentru un ciclu alcătuit din procese foarte mici (infinitesimale), suma trebuie înlocuită cu o integrală curbilinie de-a lungul unui contur închis:

$$\oint_{\Gamma} \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$$\oint_{\Gamma} dS \leq 0$$

Entropia S- o funcție de stare a sistemului

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Dacă drumul de integrare dintre starea 1 și starea 2 este parcurs printr-un proces ireversibil:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

TERMODINAMICA

■ Principiile termodinamicii-principiul II

Pentru un sistem izolat (în care schimbul de căldură cu mediul ambiant este nul): $\Delta S \geq 0$ sau $dS \geq 0$

Formularea matematică a **principiului al doilea al termodinamicii**:

Dacă un sistem termodinamic evoluează printr-un proces ireversibil (natural), atunci entropia sistemului crește, iar dacă evoluția se face printr-un proces reversibil, atunci entropia lui rămâne constantă.

Principiul întâi al termodinamicii se mai poate scrie sub forma:

$$TdS \geq dQ = dU + pdV$$

Din punct de vedere statistic, se poate afirma că entropia caracterizează gradul de dezordine a unui sistem termodinamic. Conform principiului al doilea al termodinamicii, sistemele izolate evoluează în așa fel încât gradul de dezordine din sistem să crească.

$$S = k_B \ln W$$

W -probabilitate termodinamica (nr. microstări corespunzătoare unei macrostări date).

TERMODINAMICA

■ Principiile termodinamicii

Principiul al treilea al termodinamicii vine să fixeze limita inferioară a valorii entropiei (corespunzătoare temperaturii de zero absolut).

Formularea lui Planck: Entropia unui sistem termodinamic tinde la zero atunci când temperatura absolută a sistemului tinde către zero.

Matematic, principiul al treilea al termodinamicii se exprimă prin relația:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 = 0$$

Principiul al treilea al termodinamicii precizează valoarea limitei inferioare a variației entropiei, deci determină valoarea absolută a acesteia. Astfel, un sistem aflat la echilibrul termodinamic la temperatura absolută T :

$$S(T) = \int_0^T \frac{dQ}{T}$$

Temperatura de zero absolut (zero grade Kelvin) nu poate fi atinsă prin nici un fel de proces fizic real!

TERMODINAMICA

■ Transformări simple ale gazului ideal

Ecuția de stare a gazului ideal : $pV = \nu RT$

Cea mai generală transformare simplă a gazului ideal este **transformarea politropă**, transformare în care capacitatea calorică molară C rămâne constantă:

$$C = \frac{1}{\nu} \frac{dQ}{dT} = \text{const}$$

Principiul întâi al termodinamicii, sub formă diferențială:

$$\nu C dT = \nu C_V dT + p dV$$

Diferențiind ecuația de stare a gazului ideal, obținem:

$$p dV + V dp = \nu R dT \qquad \frac{dp}{p} = -\frac{C - C_p}{C - C_V} \frac{dV}{V}$$

TERMODINAMICA

■ Transformări simple ale gazului ideal

Indicele politropic : $\kappa = \frac{C - C_p}{C - C_v}$ $\kappa \in [0, +\infty)$

Ecuatia transformării politrope:

$$pV^\kappa = \text{const} \quad TV^{\kappa-1} = \text{const} \quad pT^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = \text{const}$$

Lucrul mecanic într-o transformare politropă:

$$L = \int_1^2 p dV = p_1 V_1^\kappa \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\kappa} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\kappa - 1} = \nu \frac{R}{\kappa - 1} (T_1 - T_2)$$

TERMODINAMICA

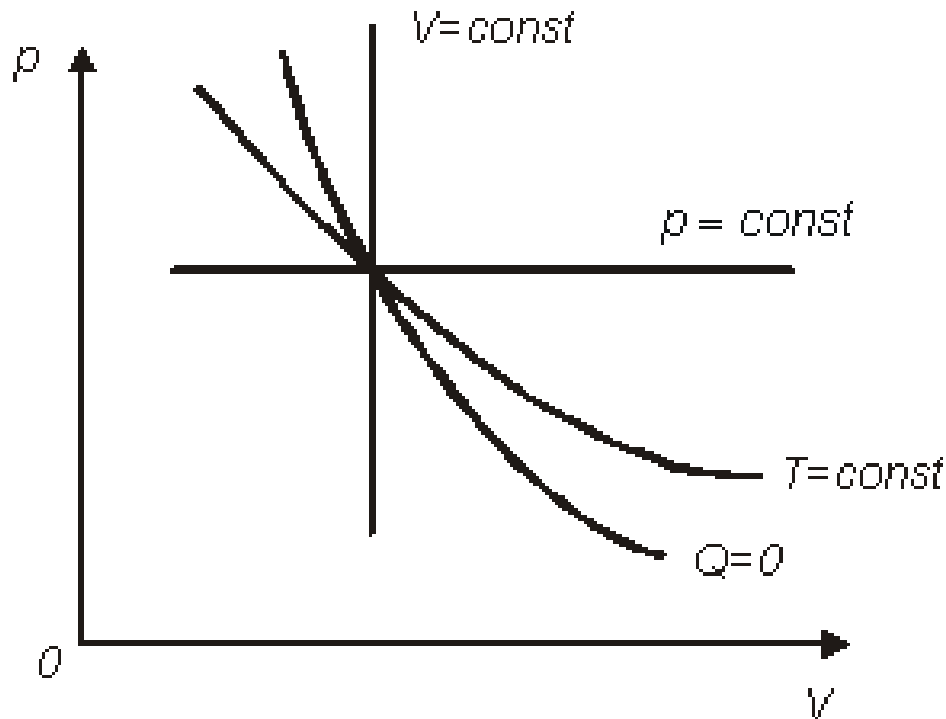
■ Transformări simple ale gazului ideal

Transformări simple:

1. Transformarea izobară: $(p = \text{const})$, $\kappa = 0$
2. Transformarea izotermă: $(T = \text{const})$, $\kappa = 1$
3. Transformarea adiabatică: $(dQ = 0)$, $\kappa = \gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$
4. Transformarea izocoră: $(V = \text{const})$, $\kappa \rightarrow \infty$

IV. TERMODINAMICA

■ Transformări simple ale gazului ideal



TERMODINAMICA

■ Gazul real

Gazul ideal este doar un model fizic. În realitate, moleculele gazului nu sunt punctiforme ci au anumite dimensiuni, iar interacțiunile dintre molecule nu pot fi neglijate, astfel, s-a elaborat **modelul gazului real**.

Există mai multe modele de gaz real. Cea mai bună concordanță cu datele experimentale o prezintă modelul gazului Van der Waals, a cărei ecuație de stare este:

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

-constanta **b** numită covolum este egală cu volumul propriu al moleculelor dintr-un kilomol de gaz;

- termenul în care intervine constanta **a** se datorește faptului că forțele intermoleculare se manifestă prin crearea unei presiuni suplimentare asupra gazului, numită presiune internă.

Elemente de teoria cinetică a fenomenelor de transport

- **Difuzia.** Procesul de evoluție spre echilibru, în absența forțelor externe a unui sistem molecular format din unul sau mai multe componente, având o distribuție neuniformă a concentrațiilor, prin apariția unui flux de substanță care determină egalizarea concentrațiilor. Dacă sistemul neuniform este format dintr-o singură componentă, fenomenul se numește autodifuzie, în caz contrar este interdifuzie.

Macroscopic, difuzia este descrisă de **legea fenomenologică a lui Fick**:

$$J_m = -D \frac{dn}{dx}$$

Elemente de teoria cinetică a fenomenelor de transport

- **Conductibilitatea termică.** Dacă într-un gaz temperatura este distribuită neuniform atunci ia naștere un flux de căldură (energie) dinspre regiunile cu temperatura mai mare spre cele mai reci.

Transferul de căldură se realizează în cursul mișcării dezordonate a moleculelor , a căror energie cinetică medie variază de la un loc la altul la fel ca temperatura. Printr-un raționament asemănător celui din cazul difuziei staționare se poate obține **legea conductibilității termice (Fourier)**:

$$\frac{dQ}{Sdt} = -k_Q \frac{dT}{dx}$$

coeficientul de conductibilitate termică: k_Q

Elemente de teoria cinetică a fenomenelor de transport

- **Vâscozitatea:** fenomenul care se manifestă când diferitele straturi ale unui gaz (fluid) se deplasează cu viteze u diferite. Astfel moleculele vor avea un impuls datorită mișcării ordonate cu viteza u , iar variația acestuia în urma ciocnirii moleculelor din straturi cu viteze diferite determină forța de vâscozitate (forța de frecare internă).

Procedând similar cazului difuziei staționare, se găsește **legea vâscozității lui Newton:**

$$F = -\eta \frac{du}{dx}$$

Coeficientul de vâscozitate dinamică: η

Elemente de fizică statistică

- Sistem format dintr-un număr foarte mare de particule -> **ansamblu statistic**
- **Legi statistice**- calculul probabilităților, operând cu valorile medii statistice

$$\langle X \rangle = \int_D X \rho(X) dX$$

$\rho(X)$ - densitate de probabilitate sau funcție de distribuție.

Ea satisface relația de normare:

$d\omega$ - probabilitatea elementară

$$\int_0^1 d\omega = \int_D \rho(X) dX = 1$$

Elemente de fizică statistică

- **Spațiul fazelor** - $6N$ dimensiuni
- **coordonate generalizate:** q_k ; p_k
- Volumul elementar din spatiul fazelor $2f$ -dimensional

$$d\Gamma = \prod_{k=1}^f dq_k dp_k$$

În fizica statistică se postulează că **mărimile macroscopice** (adică mărimile ce pot fi măsurate) sunt egale cu valorile medii statistice ale **mărimilor microscopice** corespunzătoare:

$$A_{\text{masurat}} \equiv \langle A \rangle = \int_D A(q, p) \rho(q, p) d\Gamma$$

Elemente de fizică statistică

- **Distribuția microcanonică** - caracteristică unui **sistem izolat**, sistem care nu face **nici schimb de energie** și **nici schimb de substanță** cu mediul înconjurător. Această situație ar corespunde unui termos ideal, care nu permite nici să se răcească conținutul și nici nu pierde din conținut. Este un caz mai rar întâlnit în natură, deoarece este extrem de dificil de a menține energia unui sistem la o valoare riguros constantă, fără să existe fluctuații și pierderi de energie și substanță.
- **Distribuția canonică** - caracteristică unui **sistem închis**, sistem care **face schimb de energie** cu mediul, dar **nu face schimb de substanță** cu acesta. Această situație corespunde unui termos real, care, după un timp, permite răcirea conținutului, dar nu pierde din substanță.

Elemente de fizică statistică

■ Funcția de distribuție canonică :

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(q, p)} \quad \beta = \frac{1}{k_b T}$$

$H(q, p)$ funcția lui Hamilton (hamiltonianul sistemului) și are semnificația energiei mecanice totale a sistemului.

■ Funcția de partiție:

$$Z = \int_D e^{-\beta H(q, p)} d\Gamma$$

$$\langle A \rangle = \int_D A(q, p) \rho(q, p) d\Gamma = \frac{1}{Z} \int_D A(q, p) e^{-\beta H(q, p)} d\Gamma$$

$$U \equiv \langle H \rangle = \frac{1}{Z} \int_D H e^{-\beta H(q, p)} d\Gamma = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

O aplicație ilustrativă a distribuției canonice și anume **distribuția moleculelor unui gaz după viteze (distribuția Maxwell)**.

Elemente de fizică statistică

- **Distribuția macrocanonică** este caracteristică unui **sistem deschis**, sistem care face cu mediul ambiant atât **schimb de energie** , cât și **schimb de substanță** . Această situație corespunde unui termos defect, care nici nu menține temperatura constantă, dar și permite să iasă din el conținutul.

$$\rho(q, p, N) = \frac{1}{Z_M(\beta, N_t, V)} e^{\beta[\mu N - H(q, p, V)]}$$
$$Z_M(\beta, N_t, V) = \sum_{N=0}^{N_t} e^{\beta \mu N} \int_D e^{-\beta H(q, p, V)} d\Gamma$$
$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z_M} \sum_{N=0}^{N_t} e^{\beta \mu N} \int_D A(q, p, N) e^{-\beta H(q, p, V)} d\Gamma$$

μ reprezintă potențialul chimic al gazului; N -numărul total de particule din sistem