Fizica Generala

Curs 6

Termodinamica

Termodinamica

- Corpurile macroscopice sunt formate din atomi si molecule, constituenti microscopici aflati intr-o miscare continua, numita miscare de agitatie termica, datorita energiei lor termice
- starea constituentilor microscopici determina proprietătile termice ale corpurilor descrise pe baza a doua teorii :
- 1.Termodinamica studiaza proprietătile termice ale sistemelor fizice la scara macroscopica, stabilind relatii cantitative intre marimile direct observabile (presiunea, volumul, temperatura, etc.) fara a lua in considerare structura microscopica a acestor sisteme, bazandu-se pe metoda termodinamica.
- > 2.Teoria cinetico-moleculara studiaza proprietătile termice ale sistemelor fizice pe baza structurii lor microscopice, adica privindu-le ca pe niste sisteme de atomi si molecule aflate intr-o perpetua miscare dezordonata si se bazeaza pe metoda statistica.

Notiuni importante in termodinamica:

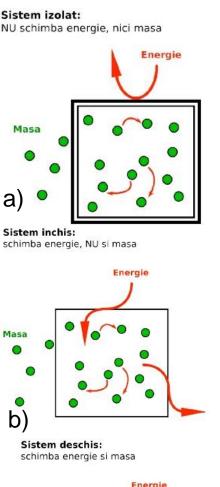
- Un sistem termodinamic reprezinta un ansamblu de corpuri de dimensiuni macroscopice, cu volum determinat, constituit din molecule si atomi, care se gasesc intr-o miscare continua si dezordonata si interactioneaza cu mediul exterior ca un intreg.
- Marimile ce caracterizeaza complet starea sistemului termodinamic se numesc *parametri de stare* (*p, V, T*) si sunt legati prin ecuatia de stare:

$$f(p,V,T)=0$$

Marimile care sunt univoc determinate de parametrii de stare, in termodinamica se numesc functii de stare. Cea mai importanta functie de stare este energia interna U a sistemului.

Clasificarea sistemelor

- Din punctul de vedere al relatiilor cu mediul extern:
- a) **sisteme izolate** (nu schimba cu exteriorul nici substanta, nici energie);
- b) **sisteme inchise** (schimba cu exteriorul numai energie, dar nu si substanta);
- c) **sisteme deschise** (schimba cu exteriorul atat substanta cat si energie)
- d) sisteme adiabatice (schimba doar lucru mecanic nu exista schimb de caldura cu exteriorul).



Masa

Parametrii de stare

Sunt marimi fizice masurabile care definesc starea unui sistem termodinamic

- Temperatura
- Presiune

- Numar de moli
- Masa
- Volum

Parametri intensivi:

 Nu depind de dimensiunea sistemului

Parametri extensivi:

 Depind de dimensiunea sistemului

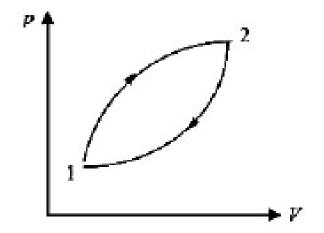
Parametrii de stare

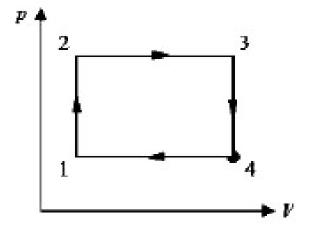
Dupa tipul marimii fizice caracterizate, parametrii se impart in:

- parametrii mecanici:
 - volumul, presiunea, forta, etc.
- parametrii termodinamici:
 - temperatura, energia interna, entropia, etc.

Transformarea termodinamica de stare – trecerea unui corp (sistem) dintr-o stare de echilibru in alta, atunci cand se modifica conditiile exterioare ale acestuia, provocandu-se astfel un schimb de energie.

Transformarile cvasistatice – parametrii de stare variaza lent in timp, astfel incat in orice moment, sistemul poate fi considerat in echilibru. Transformarea se numeste ciclica sau inchisa daca starea finala a sistemului termodinamic coincide cu starea sa initiala, dupa parcurgerea altor stari intermediare diferite;





► Transformarea reversibila este transformarea in care, prin schimbarea semnului de variatie al parametrilor de stare, sistemul evolueaza de la starea finala la starea initiala, trecand prin aceleasi stari intermediare de echilibru prin care a trecut in transformarea primara de la starea initiala la starea finala.

Orice transformare care nu este reversibila este ireversibila.

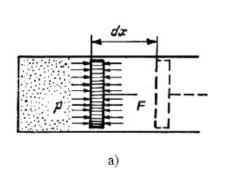
LUCRUL MECANIC

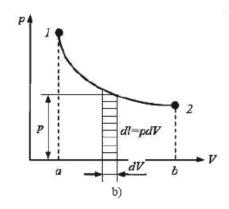
- Transfer de energie datorat miscarii ordonate a sistemului (L > 0 cand sistemul efectueaza lucru mecanic)
- Expresia generala a lucrului mecanic efectuat de un sistem caracterizat prin parametrii de forta A_i si parametrii de pozitie a_i este: $dL = \sum A_i da_i$

$$dL = F \cdot dx = p \cdot S \cdot dx = p \cdot dV$$

$$p = \frac{F}{S}, \qquad dV < 0 \rightarrow dL = -pdV$$

$$L_{12} = \int_{1}^{2} p \cdot dV$$





Caldura

- Caldura reprezinta o forma de transfer de energie intre corpuri cu stari termice diferite (adica datorat miscarii dezordonate a moleculelor (Q > 0 cand sistemul primeste caldura));
- In general apare modificarea temperaturii corpurilor (*caldura sensibila*); *caldura latenta* duce la schimbarea starii de agregare a corpurilor.
- Cantitatea de caldura sensibila se poate scrie:

$$dQ = m \cdot c \cdot dT$$

cu *c* – capacitatea termica masica

Gazele ideale

- Gazul ideal (perfect) constituie un concept idealizat, definit prin urmatoarele conditii:
 - molecule perfect sferice si elastice
 - volumul propriu al moleculelor este neglijabil in raport cu volumul ocupat de gaz
 - fortele de interactiune moleculara sunt nule
 - traiectoria intre doua ciocniri consecutive ale unei molecule este o linie dreapta.

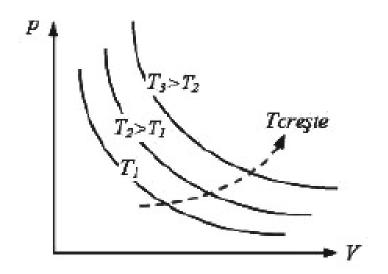
Legile gazelor ideale

Legea Boyle - Mariotte (transformarii izoterme T = ct.): intr-un proces in care temperatura nu se modifica in timp, produsul dintre presiune si volum este constant.

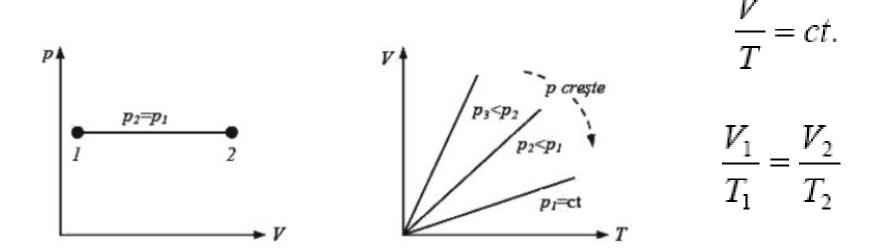
$$pV = f(T)$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}$$

$$P_1V_1 = P_2V_2 = \text{const.}$$



Legea Gay – Lussac (transformare izobara p = ct): arata ca la presiune constanta volumele aceleiasi cantitati de gaz perfect sunt direct proportionale cu temperaturile absolute ale gazului:



Grafic, legea lui Gay-Lussac, reprezinta, intr-o diagrama (*V, T*), o dreapta (izobara)

Legea lui Charles

La volum constant, *presiunea unei mase date de gaz variaza proportional cu temperatura.*

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$v_{2} = v_1$$

$$v_{3} < v_{2}$$

$$v_{3} < v_{2}$$

$$v_{1} = v_{1}$$

in coordonate (p, T) legea lui Charles repezinta o dreapta (izocora)

Ecuatia de stare Clapeyron-Mendeleev

Reunind intr-o singura ecuatie cele trei legi obtinute (cunoscute sub numele de legile gazelor ideale), vom obtine o dependenta intre toate variabilele de stare, cunoscuta sub numele de legea generala a gazelor ideale.

$$pV = vRT$$

- v este numarul de moli de gaz,
- \circ R constanta universala a gazelor (R = 8314 J/mol*K)

$$pV = \frac{m}{\mu}RT$$
 $pV = Nk_BT$
zului, in kg; $k_B = \frac{R}{N_A}$; $N = vN_A$

- *m* este masa gazului, in kg;
- μ este masa molara a gazului, in kg/kmol;
- N_A numarul lui Avogadro 6,0221367 10²³molec/mol
- k_B constanta lui Boltzman 1,380662 10⁻²³ J/(molec K)

Ecuatia de stare pentru gaze reale

- la presiuni ridicate si temperaturi scazute, efectul fortelor de coeziune moleculara devine important, iar volumul propriu al moleculelor nu mai este neglijabil.
- Ec. de stare pentru gazele reale are alte forme matematice.

Ecuatia de stare pentru gaze reale

ecuatia Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot \left(v - b\right) = R \cdot T$$

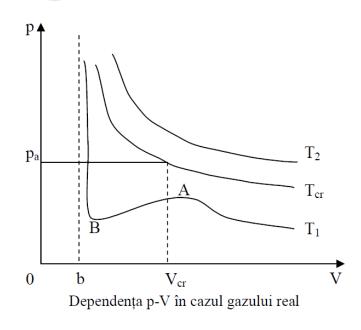
ecuatia Berthelot :

$$\left(p + \frac{a}{T \cdot v^2}\right) \cdot \left(v - b\right) = R \cdot T$$

ecuatia Clausius:

$$\left(p + \frac{a}{T \cdot (v + c)^2}\right) \cdot (v - b) = R \cdot T$$

in care a, b, c sunt constante, determinate pe cale experimentala;



Leegile gazelor ideale

https://www.youtube.com/watch?v=husWiBtkROQ

23 (45), 40.20, 42.20, 46, 49.39



POSTULATELE FUNDAMENTALE ALE TERMODINAMICII

Postulatul 1

 Un sistem termodinamic izolat evolueaza spre starea de echilibru pe care o atinge fara a o putea depăsi atata timp cat parametrii externi sunt mentinuti constanti.

Postulatul 2 (Principiul zero)

 Daca avem trei sisteme, A, B si C, aflate in echilibru termodinamic, iar fiecare din sistemele A si C este in echilibru cu B, atunci si sistemele A si C sunt in echilibru intre ele.

Coeficientii calorici

- Deseori, comportamentul unei substante este descris cu ajutorul anumitor parametri specifici, definiti prin derivarea unei cantităti caracteristice unui alt parametru:
- Coeficientul de dilatare termica la presiune constanta este egal cu variatia unitătii de volum in raport cu temperatura, la presiune constanta

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p}$$

 Coeficientul termic al presiunii se defineste ca variatia unitătii de presiune in raport cu temperatura, la volum constant

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V}$$

Coeficientii calorici

Coeficientul de comprimare izoterma a unui gaz reprezinta variatia unitătii de volum in raport cu presiunea la temperatura constanta

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T}$$

unde semnul minus indica faptul ca la cresterea presiunii se va produce o micsorare a volumului gazului, datorita comprimarii acestuia.

Ecuatia care leaga toti acesti coeficienti termici este

$$\frac{\alpha}{\beta \chi} = p$$

Caldura specifica

- Caldura, ca si lucrul mecanic, este o marime de proces, adica valoarea sa depinde de conditiile in care se realizeaza schimbul de energie sistem-mediu. Din aceasta cauza valoarea caldurii specifice a gazelor depinde de modul in care se desfăsoara procesul de incalzire sau de racire al acestora:
- caldura specifica la volum constant

$$c_{V} = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{V}$$

caldura specifica la presiune constanta

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

LEGEA CONSERVARII ENERGIEI. PRIMUL PRINCIPIU AL TERMODINAMICII

 variatia infinitezimala a energiei interne a unui sistem termodinamic intre doua stari (dU) este egala cu suma variatiilor infinit de mici de caldura (δQ) si de lucru mecanic (dL) schimbate de sistem cu mediul inconjurator

$$dU = \delta Q - dL$$

- deoarece lucrul mecanic absorbit de sistem este negativ
- Pentru o variatie finita =>

$$\Delta U = Q - L$$

> => variatia energiei interne a unui sistem termodinamic se poate realiza prin variatia cantitătii de caldura si/sau prin variatia lucrului mecanic

LEGEA CONSERVARII ENERGIEI. PRIMUL PRINCIPIU AL TERMODINAMICII

 Nu se poate realiza o masina termica care sa produca lucru mecanic fara a consuma o cantitate echivalenta de caldura (o astfel de o masina termica se numeste perpetuum mobile de speta I). Intr-un proces ciclic, deoarece $U_2 = U_1$, vom avea

$$Q = L$$

ightharpoonup Pentru un gaz dL = p dV, prin urmare

$$\delta Q = dU + p \, dV$$

Folosind marimi specifice (prin raportarea la masa sau volum):

$$q - 1 = \Delta u$$

$$dq = dl + du$$
,
 sau
 $dq = p \cdot dv + du$

Consecinte

Transformarea izocora

$$dq = dl + du$$

$$dl = p \cdot dv$$

$$dq = c_v \cdot dT \Rightarrow q_{12} = c_v \cdot \int\limits_1^2 dT = c_v \cdot (T_2 - T_1)$$
 sau
$$c_p - c_v = R$$

$$q_{12} = \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1)$$
 relatia Robert Mayer pentru gaze perfecte

 $\gamma = \frac{c_p}{c_p}$ γ - exponentul adiabatic $\gamma = \frac{c_p}{c_p}$ - caldura specifica la presiune constanta

 c_{ν} - caldura specifica la volum constant

28

Consecinte

Transformarea izobara

$$dl = p \cdot dv \Longrightarrow l_{12} = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv = p \cdot (v_2 - v_1)$$

Transformarea izoterma

$$dl = p \cdot dv \Rightarrow l_{12} = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv$$

$$p \cdot v = R \cdot T \Rightarrow p = \frac{R \cdot T}{v}$$

$$l_{12} = R \cdot T \cdot \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} \Rightarrow l_{12} = R \cdot T \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Principiul al doilea al termodinamicii

Formularea lui W. Thomson (lord Kelvin)

- Nu este posibil un proces ciclic reversibil prin care sa fie transformata in lucru mecanic caldura primita de la o singura sursa de caldura. (*Un perpetuum mobile de speta a-II-a este imposibil*)
- Formularea lui S Carnot
- O masina termica nu poate produce in mod continuu lucru mecanic, decat daca agentul termic schimba caldura cu doua surse de caldura, cu temperaturi diferite.

Formularea lui Clausius

Caldura nu trece ,,de la sine" de la un corp cu temperatura mai mica la un corp cu temperatura mai mare.

Formularea lui Caratheodory

In vecinatatea unei stari arbitrare a unui sistem termodinamic izolat, exista stari care nu pot fi atinse prin procese adiabatice reversibile.

Principiul al doilea al termodinamicii

Formularea generala

- Pentru ca un sistem sa poata efectua l.m. intr-o transformare in ciclu el trebuie sa primeasca en. calorica de la o sursa calda si sa cedeze o parte din ea unei surse reci
- Clausius a introdus notiunea de *entropie*, *S*, definita cu ajutorul relatiei $dS = \frac{\delta Q}{T}$
- Principiului al doilea al termodinamicii afirma ca procesele termodinamice se desfăsoara in mod natural (fara interventie exterioara) astfel ca $\frac{dS}{dS} \ge \frac{\delta Q}{T} \left[\frac{J}{K} \right]$

adica evolutia naturala a unui sistem termodinamic spre starea sa de echilibru este insotita de o crestere de entropie.

- = procese reversibile
- > procese ireversibile.

Entropia

- entropia absoluta are urmatoarele proprietati:
 - marime de stare aditiva, conservativa, variatia sa nu depinde de drumul parcurs, ci numai de starea initiala si starea finala a sistemului

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

- este definita pana la o constanta arbitrara;
- in cazul proceselor ciclice, variatia entropiei este zero. $\oint \frac{\delta Q}{\tau} = 0$

 procesele reale, ireversibile, se desfăsoara in sensul cresterii entropiei,

$$\Delta S = S_2 - S_1 \ge 0$$

Entropia

Pt. gazele ideale
$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta L}{T} = \frac{vC_V dT + pdV}{T} = vC_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$$

$$in pV = vRT = > \frac{p}{T} = \frac{vR}{V} = > dS = vC_V \frac{dT}{T} + vR \frac{dV}{V}$$

Prin integrare =>

$$S_2 - S_1 = \int vC_V \frac{dT}{T} + \int vR \frac{dV}{V} = vC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + vR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

analog se obtine relatia:

$$S_2 - S_1 = \nu c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Principiul trei (Nerst)

- Cand temperatura T → 0K, entropia tinde catre o valoare finita, constanta, independenta de parametrii de pozitie, starea de agregare sau alte caracteristici ale sistemului.
- Constatarile experimentale au aratat ca pentru sistemele omogene, pure, aflate in stare de echilibru termodinamic, avem

$$\lim_{T \to 0} S = \lim_{T \to 0} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Entropia substantelor pure condensate tinde la zero cand temperatura tinde la zero absolut

Modelul gazului ideal

- a) gazul este format dintr-un nr. foarte mare de particule identice (10²³)
- b) dimensiunile particulelor sunt neglijabile comparativ cu distantele dintre ele, a.i. Pot fi considerate puncte materiale
- c) moleculele sunt intr-o continua miscare haotica, dezordonata; miscarea fiecarei molecule se supune legilor mecanicii clasice
- d) ciocnirile moleculelor cu peretii vasului sunt perfect elastice;
- f) fortele intermoleculare sunt neglijabile; traiectoriile moleculelor sunt liniare, ele nefiind supuse nici unor forte.

Modelul gazului ideal

- Conform teoriei Bernoulli presiunea exercitata de gaz asupra peretilor vasului se datoreaza ciocnirii moleculelor cu peretele
- Astfel, la fiecare ciocnire molecula de masa m cedeaza peretelui un impuls egal cu $2mv_x$ cu v_x viteza dupa directia x perpendiculara pe peretele vasului =>

$$F = \frac{|\Delta p|}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2\frac{l}{v_x}} = \frac{mv_x^2}{l} \Rightarrow p = \frac{F}{A} = \frac{mv_x^2}{A \cdot l} = \frac{mv_x^2}{V}$$

Daca in vas sunt N molecule cu viteza v_{xi} si intre molecule nu au loc ciocniri =>

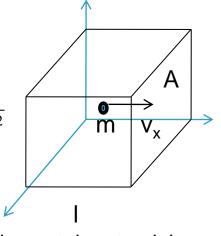
molecule nu au loc ciocniri =>
$$p = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^{N} v_{x_i}^2; \quad \overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} v_{x_i}^2$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$\Rightarrow p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \overline{v^2} = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

Nici o directie nu este privilegiata

$$p = \frac{2}{3}n\frac{mv^2}{2} = \frac{2}{3}n\overline{E}$$



Relatia fundamentala a teoriei cinetico-moleculara

Modelul gazului ideal

$$p = \frac{vRT}{V} = \frac{NkT}{V}$$

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \overline{v^2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{3} m \overline{v^2} = kT \Rightarrow v_T = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$
viteza termica

$$\begin{vmatrix} pV = NkT \\ p = \frac{2}{3}n\overline{E} \end{vmatrix} \Rightarrow \overline{E} = \frac{3}{2}kT$$

pV = NkT $p = \frac{2}{3}n\overline{E}$ $\Rightarrow \overline{E} = \frac{3}{2}kT$ Energia cinetica medie de translatie a unei molecule libere (cu 3 gr. de libertate)

- => temperatura este o masura a energiei cinetice a moleculei
- Despicarea energiei unei molecule pe gr. de libertate

$$\overline{E_1} = \frac{1}{2}kT$$

 $\overline{E_1} = \frac{1}{2}kT$ Principiul echipartitiei energiei pe gr. de libertate

Prin generalizare=>

$$\overline{E_1} = \frac{f}{2}kT$$
 f – nr. gr. de libertate

Distributiile Maxwell si Boltzman

- Consideram un sistem termodinamic format din N particule
- Probabilitatea ca punctul reprezentativ (starea microscopica) al sistemului sa se afle in elementul de volum va fi de forma:

$$dW(x_1x_2,...,x_{6N}) = w(x_1x_2,...,x_{6N})dx_1dx_2...dx_{6N}$$

• unde $x_1,...,x_{3N}$ – coordonatele celor N molecule iar $x_{3N+1}...x_{6N}$ impulsurile moleculelor, iar $w(x_1...x_{6N})$ densitatea de probabilitate sau functia de distributie a sistemului

In cazul unui sistem izoterm aflat in echilibru termic cu un termostat, functia de distributie are expresia:

$$dw(x) = e^{\frac{F - H(x, v)}{kT}}$$

 $dw(x) = e^{\frac{F-H(x,v)}{kT}}$ unde F – energia libera H(x,v) – hamiltonianul sistemului (energia totala)

Distributia canonica

In cazul gazului ideal putem scrie probabibilitate sub forma:

$$dW(p_x, p_y, p_z, x, y, z) = const \cdot e^{-\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + E_p(x, y, z)} dp_x dp_y dp_z dx dy dz$$

Distributia Maxwell-Boltzman => poate fi descompusa

$$dW(p_x, p_y, p_z) = A \cdot e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z$$

Distributia Maxwell

$$dW(x, y, z) = B \cdot e^{-\frac{E_p(x, y, z)}{kT}} dx dy dz$$

Distributia Boltzman

Din distributia Boltzman in cazul gravitational avem:

$$E_p(x, y, z) = mgz$$

 \rightarrow =>fc. de distributie a moleculelor la inaltimea h=z este data de:

 $f(z) = \frac{dW}{dz} = B \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}}$

Dar $f(z)\sim n$ – nr. de molecule in unitatea de volum de la inaltimea z =>

 $n(z) = n_0 \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}}$ $n_0 - \text{nr. de molecule din unit. de vol. de la inaltimea } z=0$

▶ dar *p~n* =>

$$p(z) = p_0 \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}}$$
 Formula barometrica

In cazul distributiei Maxwell (distributia dupa viteza)

avem:

$$dW(p_{x}, p_{y}, p_{z}) = A \cdot e^{-\frac{p_{x}^{2} + p_{y}^{2} + p_{z}^{2}}{2mkT}} dp_{x} dp_{y} dp_{z}$$

$$\frac{dn(v_{x}, v_{y}, v_{z})}{N} = A \cdot e^{-\frac{m}{2kT}(v_{x}^{2} + v_{y}^{2} + v_{z}^{2})} dv_{x} dv_{y} dv_{z}$$

nr. de particule cu vitezele in intervalul

In cazul distributiei dupa modulul vitezei =>

$$\frac{dn(v_x, v_y, v_z)}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 dv \implies f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2$$

Prin derivare si egalare cu zero=>

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$
 Viteza cea mai probabila

